

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



Estudo de Biocombustíveis Sólidos: Importância das Cinzas para Processos de Combustão

Tomé Guerreiro de Oliveira Salgueiro

Dissertação de

Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

2014

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



Estudo de Biocombustíveis Sólidos: Importância das Cinzas para Processos de Combustão

Tomé Guerreiro de Oliveira Salgueiro

Dissertação de

Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

Trabalho realizado sob a supervisão de:

Professora Doutora Maria Helena Lopes (FCUL/LNEG)

2014

Esta tese de Mestrado foi desenvolvida ao abrigo do Projeto FCOMP-01-0124-FEDER-019346 – BiomAshTech “Impactos da Cinza na Conversão Termoquímica de Biomassa”, financiado pelo FEDER (Programa Operacional Fatores Temáticos), COMPETE e FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia.



Agradecimentos

Este espaço é dedicado às pessoas que tornaram este trabalho possível e às quais deixo o meu especial agradecimento:

Em primeiro lugar, e antes de todos, agradecer aos meus pais e irmão, por todo o apoio incondicional que no decorrer dos últimos 5 anos sempre disponibilizaram. Por altos e baixos que passei, nunca estive sozinho e nunca me faltaram as suas palavras e gestos de encorajamento e força. Também aos avós que, mesmo não estando cá todos, trago sempre no meu pensamento.

Em segundo lugar, à imparável Doutora Helena Lopes que desde o primeiro momento me aceitou como seu orientando e sempre me incentivou a levar por diante o trabalho de campo, nos diversos laboratórios e em parceria com diferentes entidades e profissionais, sempre com vista a incrementar a qualidade do nosso trabalho e resultados. O meu grande agradecimento.

Uma palavra de grande apreço para o Professor Manuel Francisco Pereira, do CERENA/IST, e à equipa do laboratório de Mineralogia e Petrologia do IST que, com o seu vasto conhecimento e prática na utilização dos equipamentos de laboratório, sempre se disponibilizaram para me auxiliar.

Também uma referência especial à equipa do Laboratório de Análise de Carvões da Central Termoelétrica de Sines que, através da Engenheira Marisa Abadeço e Engenheiro Vítor Mateus, me recebeu de braços abertos, disponibilizando o seu conhecimento prático e o equipamento mais avançado disponível.

Ainda um agradecimento à equipa do LNEG e colaboradores do Projeto “*BiomAshTech*”, em particular à Doutora Paula Teixeira e à Mestre Márcia Freire, pela colaboração no laboratório e com a modelação das reações de combustão de biomassa.

Por fim, aos meus amigos, com destaque para a Renata Gaspar, Miguel Rodrigues e Ana Pascoal, pelos seus conselhos, recomendações e opiniões sobre o trabalho e ainda por preencherem os momentos de descontração e lazer, também eles tão importantes para o equilíbrio e para o sucesso no decorrer de qualquer trabalho.

O meu esforço dedico ao meu melhor amigo, companheiro de pescarias e irmão

Miguel Salgueiro

Abstract

Combustion of biomass was one of the earliest ways of energy conversion used by men. Even today biomass remains the most important energy resource immediately available to a sizeable fraction of the human population in developing countries and is becoming increasingly important as a renewable energy source in developed countries. In fact, successive efforts have been made in order to implement more renewable energy sources and biomass is now seen as an important contender to substitute fossil fuels.

But the large scale use of biomass as an energy source, and even more, biomass residues, should be accompanied by the development of theoretical and practical knowledge about the problems and difficulties its use can bring. One of the most important aspects of biomass combustion is the production and behavior of ash, the major residue of these energy conversion systems.

This thesis is born out of a collaboration between LNEG (Laboratório Nacional de Energia e Geologia) and FCT (Fundação para a Ciência e Tecnologia) that integrates the *BiomAshTech* project. This project intends to study the production and behavior of ashes of some important national biomass mixtures, and those focused in this work were: almond shell, almond shell with almond, olive cake/kernel and olive kernel.

This study presents the chemical analysis, as well as some analytical methods that allow the identification of the most important compounds in the biomass ashes. These biomass mixtures were then subjected to a thorough investigation using mathematical indices and thermodynamic modelization of ash formation with FactSageTM that allowed the identification of those with problematic behaviour, like slagging, sintering and fouling propensity during combustion.

Keywords

- Biomass
- Ash
- Combustion
- Ash composition
- Ash behaviour

Resumo

A combustão de biomassa é uma das mais antigas formas de conversão de energia utilizada pelo Homem. É ainda hoje a mais importante fonte de energia imediatamente disponível para uma parte importante da população mundial, designadamente em países em desenvolvimento, mas começa a estar na ordem do dia como uma das fontes renováveis mais importantes nos países desenvolvidos. De facto, com os sucessivos esforços levados a cabo nos últimos anos para iniciar a substituição de tecnologias com base em recursos fósseis por tecnologias que façam uso de fontes renováveis, a biomassa voltou a ser encarada como uma séria opção alternativa.

A utilização de biomassa em larga escala, nomeadamente quando pretende fazer o aproveitamento de resíduos florestais, agrícolas ou outros, deve ser acompanhada pelo desenvolvimento de conhecimento teórico e empírico sobre os problemas e dificuldades que o seu uso pode levantar. No caso da combustão, uma das principais questões que se coloca é a produção e comportamento de cinzas, o principal resíduo produzido nestes sistemas de conversão de energia.

Esta dissertação nasce da colaboração entre o Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG) e a Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) no âmbito do projeto BiomAshTech e pretende estudar a produção e comportamento das cinzas resultante da combustão de 4 diferentes tipos de resíduos de biomassas, todos eles de grande interesse para a indústria portuguesa: casca de amêndoa, casca com miolo de amêndoa, bagaço/carço de azeitona e caroço de azeitona.

Neste estudo apresenta-se a análise química, bem como a aplicação de um conjunto de métodos analíticos que permitiram a identificação dos principais compostos presentes nas cinzas. As biomassas foram também alvo de uma criteriosa investigação recorrendo a índices matemáticos e modelação termodinâmica da formação de cinzas com FactSageTM, o que permitiu prever comportamentos problemáticos, como tendências de *slagging*, sinterização e *fouling*, no decorrer da combustão.

Palavras-chave

- Biomassa
- Cinza
- Combustão
- Composição da cinza
- Comportamento da cinza

Glossário de Abreviaturas

AEBIOM	– European Biomass Association
AQS	– Águas Quentes Sanitárias
BAT	– Designação de amostras do projeto Biomashitech
bh	– base húmida
bs	– base seca
bssc	– base seca sem cinzas
CBE	– Centro de Biomassa para a Energia
CE	– Comissão Europeia
cf.	– Abreviação latina para “ <i>compare</i> ” ou “ <i>conforme</i> ”
CTS	– Central Termoelétrica de Sines
DGEG	– Direção Geral de Energia e Geologia
DNGF	– Direção Nacional de Gestão de Floresta
DRX	– Difração de raios x
DTA	– Análise Térmica Diferencial
e.g.	– Abreviação latina para “ <i>por exemplo</i> ”
E.S Research	– Espírito Santo Research
EDP	– Energias de Portugal S.A
EEA	– Environmental European Agency
EN	– Norma Europeia
EPC	– <i>European Pellet Council</i>
eq.	– Abreviação da palavra “ <i>equivalente</i> ”
EU ou UE	– União Europeia
FCT	– Fundação para a Ciência e Tecnologia
FER	– Fontes de Energia Renovável
FTIR	– Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GEE	– Gases de Efeito Estufa
IFN	– Inventário Florestal Nacional
INE	– Instituto Nacional de Estatística
IST	– Instituto Superior Técnico
LF	– Leito Fluidificado
LNEG	– Laboratório Nacional de Energia e Geologia
Mtoe	– Unidade de energia que equivale a um milhão de toneladas equivalentes de petróleo
NO _x	– Óxidos de azoto (NO e NO ₂)
nq	– não quantificado
PC	– Poder Calorífico
PCI ou LHV	– Poder Calorífico Inferior
PCS ou HHV	– Poder Calorífico Superior
SEP	– Sistema Elétrico de Serviço Público
SO _x	– Óxidos de enxofre (SO ₂ e SO ₃)
TD	– Temperatura de <i>Deformation</i>
TF	– Temperatura de <i>Flow</i>
TH	– Temperatura de <i>Hemisphere</i>
TS	– Temperatura de <i>Srinkage</i>
UE27	– União Europeia a 27 países
UE28	– União Europeia a 28 países
VOC	– Compostos orgânicos voláteis
XRF	– Espectrometria de fluorescência de raios x

Nomenclatura

% (V/V) – Fração volúmica	[%]
%(m/m) – Fração mássica	[%]
Δt – Intervalo de Tempo	[h; s]
d – Diâmetro da partícula	[mm]
m – Massa	[kg; g; mg]
M – Massa molar	[g/mol]
m ₀ – Massa inicial	[kg; g; mg]
m _c – Massa após secagem e pirólise	[kg; g; mg]
m _{ca} – Massa cadinho	[kg; g; mg]
m _f – Massa final	[kg; g; mg]
n – Número de moles	[mol]
P – pressão	[Pa]
PC – Poder calorífico	[MJ/Kg ou KWh/Kg]
T – Temperatura	[°C]
t _c – Tempo após secagem e pirólise	[h; s]
t _f – Tempo final	[h; s]
t _i – Tempo inicial	[h; s]
ρ_0 – Densidade inicial	[kg/m ³]
ρ_c – Densidade após secagem e pirólise	[kg/m ³]
ρ_f – Densidade final	[kg/m ³]
ρ_v – Densidade	[kg/m ³]

Índice geral

Agradecimentos.....	i
Abstract	ii
Resumo.....	iii
Glossário de Abreviaturas	iv
Nomenclatura	v
Índice geral.....	vi
Índice de figuras	x
Índice de tabelas	xiii
1. Enquadramento geral.....	1
1.1 Justificação do tema	1
1.2 Enquadramento da dissertação	1
1.3 Objetivos e organização da dissertação	2
2. Introdução.....	3
2.1 Energias Renováveis e o papel da biomassa na UE	3
3. Biomassa, o recurso e fonte de energia	7
3.1 O que é a biomassa?.....	7
3.2 Categorias e origens da biomassa.....	9
3.3 Biomassa, fonte de energia.....	9
3.3.1 Um recurso renovável sustentável?	9
3.4 Características enquanto combustível	13
3.5 A combustão da biomassa	15
3.5.1 Fases de combustão	15
3.6 Principais tecnologias de conversão.....	17
3.7 Principais sistemas de combustão	18
3.7.1 Leito fixo	18
3.7.2 Leito fluidizado.....	19
3.7.3 Aplicações domésticas e comerciais.....	21

4.	Biomassa para combustão em Portugal	23
4.1	Origem, quantificação e caracterização dos recursos disponíveis.....	23
4.1.1	Tratamento silvícola (florestas e matos)	23
4.1.2	Sobrantes e resíduos da atividade agrícola	25
4.1.3	Sobrantes e resíduos de atividades industriais	25
4.2	Centrais a biomassa em Portugal.....	27
4.3	Biomassas em estudo nesta dissertação: Resíduos de amêndoa e de azeitona	30
4.3.1	A amêndoa e a sua casca.....	30
4.3.2	O bagaço e o caroço de azeitona.....	34
5.	Cinzas de biomassa.....	37
5.1	Composição química das cinzas de biomassa	37
5.2	Tipos e categorias de cinzas de biomassa.....	39
5.2.1	Tipos de cinza de biomassa	39
5.2.2	Categorias de cinzas de biomassa	40
5.3	Origem das cinzas e comportamento durante a combustão.....	41
5.3.1	Origem da fração inorgânica da cinza	41
5.3.2	Comportamento das frações orgânica e inorgânica da biomassa durante a combustão....	42
6.	Fenómenos problemáticos associados às cinzas de biomassa	47
6.1	Slagging.....	48
6.2	Aglomeração/sinterização do leito (<i>Sintering</i>)	50
6.3	Fouling	51
6.4	Corrosão de alta temperatura.....	52
7.	Previsão de fenómenos problemáticos associados às cinzas de biomassa.....	55
7.1	“Teste de fusibilidade de cinzas”	55
7.2	Índices para previsão de comportamentos das cinzas durante a combustão	57
7.2.1	Índice com base nas temperaturas de fusibilidade de cinzas	57
7.2.2	Índices com base na composição química da biomassa.....	58
7.2.3	Índices com base na composição química das cinzas de biomassa	60
7.3	Indicadores de concentração de elementos.....	62

7.4	Modelação de equilíbrios químicos na combustão de biomassa e cinzas	63
7.5	Outros métodos de previsão	65
8.	Trabalho experimental.....	67
8.1	Metodologia experimental.....	68
8.1.1	Produção de cinzas de biomassa em laboratório.....	68
8.1.2	Análise de espectroscopia por infravermelho (FTIR).....	69
8.1.3	Análise por difração de raios x (DRX)	71
8.1.4	Determinação de fusibilidade de cinzas.....	71
8.1.5	Cálculo de índices de previsão de comportamento de cinzas durante a combustão	75
8.1.6	Indicadores de concentração de elementos com base nos trabalhos de Obernberger	77
8.1.7	Modelação de equilíbrios químicos na combustão de biomassa e cinzas por FactSage™	77
9.	Resultados e discussão.....	81
9.1	Caracterização físico-química da biomassa.....	81
9.2	Análise mineralógica das cinzas de biomassa produzidas em laboratório	87
9.2.1	Análise por espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	87
9.2.2	Análise por difração de raios x (DRX)	96
9.3	Morfologia das cinzas de biomassa	108
9.4	Análise de temperaturas de fusibilidade de cinzas	111
9.5	Previsão de comportamentos problemáticos das biomassas.....	113
9.5.1	Índice com base nas temperaturas de fusibilidade de cinzas	113
9.5.2	Índices com base na composição química da biomassa.....	114
9.5.3	Índices com base na composição química das cinzas	118
9.5.4	Indicadores de concentração de elementos	120
9.6	Modelação das reações de combustão	121
9.6.1	Compostos em equilíbrio a altas temperaturas (550°C, 850°C e 1000°C)	121
9.6.2	Compostos em equilíbrio à temperatura ambiente (25°C)	125
9.7	Comparação de compostos de diferentes métodos	131
9.7.1	Composição analítica VS Composição modelada	131
9.7.2	FTIR VS FactSage™	132

9.7.3	DRX VS FactSage TM	133
10.	Conclusões	137
11.	Referências	143
12.	Anexos.....	149
12.1	Categorias de biomassa de acordo com a ISO 17255-1 de 2014 (Biomassa lenhosa)	149
12.2	Principais transformações físico-químicas da fração inorgânica da biomassa durante a combustão	152
12.3	Correlações da frequência FTIR dos grupos funcionais inorgânicos	153

Índice de figuras

Figura 1 – Consumo de energia renovável na UE28 em 2011 (AEBIOM Bioenergy Outlook 2013)	3
Figura 2 – O consumo de bioenergia entre 2000-2020 na Europa. (AEBIOM Bioenergy Outlook 2013)	4
Figura 3 – Os diferentes usos da biomassa na UE27 em 2011. (Adaptado de AEBIOM Bioenergy Outlook 2013)	5
Figura 4 – O processo da fotossíntese. (Adaptado de Website [1])	7
Figura 5 – Dívida de Carbono e Ponto de Paridade de Carbono. (Imagem adaptada de Mitchell <i>et al.</i> , 2012).....	10
Figura 6 – Poupança na emissão de GEE atribuída à utilização de biomassa em detrimento de recursos fósseis na UE (Adaptado de “Sustainability of solid and gaseous biomass used for electricity, heating and cooling in the EU”, 2010).....	11
Figura 7 – A perda de massa da partícula de combustível durante combustão. (Adaptado de Dias, 2002).....	16
Figura 8 – Principais opções de conversão de biomassa. (Adaptado de Turkenburg, 2000).	18
Figura 9 – Equipamento de leito fixo. (Adaptado de website [4])	19
Figura 10 – Leito Fluidizado Borbulhante (LFB). (Adaptado de website [5]).....	20
Figura 11 – Leito Fluidizado Circulante (LFC). (Adaptado de website [6]).....	20
Figura 12 – Caldeira doméstica a <i>pellets</i> . (Adaptado de website [7])	22
Figura 13 – Mistura industrial de amêndoa/casca (BAT2).....	33
Figura 14 – Casca de amêndoa (BAT2A).	33
Figura 15 – Mistura industrial de Bagaço/Caroço de azeitona (BAT3).	36
Figura 16 – Caroço de azeitona (BAT4).	36
Figura 17- Formação de cinzas no decorrer da combustão (adaptado de Obernberger, 2010).	39
Figura 18- Diagrama ternário de composição de cinza de biomassas e carvões com as categorias de acidez (Adaptado de Vassilev <i>et al.</i> , 2013).	40
Figura 19 – Zonas onde ocorre <i>slagging</i> e <i>fouling</i> (adaptado de website [10]).	47
Figura 20 – Exemplo de <i>slagging</i> no teto e paredes (esquerda) e em permutadores de calor (direita) de um reator (website [11] e [12]).....	48
Figura 21 – Exemplo de aglomeração de leito (<i>sintering</i>). (Amostra do LNEG).	50
Figura 22 – <i>Fouling</i> e processo de corrosão de um tubo permutador (website [13]).....	51

Figura 23 – Exemplo de corrosão de alta temperatura (website [14]).....	52
Figura 24 – Temperaturas de fusibilidade segundo a Norma CEN/TS 15370-1.....	56
Figura 25 – Espectrofotômetro de infravermelhos e prensa, PerkinElmer, modelo Spectrum65 (IST).70	
Figura 26 – Difractômetro de Raio X, Panalytical X’Pert3 (IST).....	71
Figura 27 – Molde de preparação de provetes para ensaio de fusibilidade e placa de alumina com provetes de cinza.	72
Figura 28 – Placa de alumina com as pirâmides a analisar.	72
Figura 29 – Analisador de Fusibilidades de cinzas Leco AF700 (Laboratório da CTS).....	73
Figura 30 – Imagem do registo de ensaios de fusibilidade no Leco AF700 (Laboratório da CTS).	74
Figura 31 – Analisador de fusibilidades de cinzas Carbolite, modelo CAF Eurotherm (LNEG).	74
Figura 32 – Interface do <i>software</i> FactSage TM e o módulo “ <i>Equilib</i> ”.....	78
Figura 33 – Influência da fração de cinza no PCI.	83
Figura 34 – Influência da fração de humidade no PCS.	84
Figura 35 – Elementos inorgânicos maioritários presentes nas biomassas em estudo.	84
Figura 36 – Óxidos em cinzas de casca/miolo de amêndoa	85
Figura 37 – Óxidos em cinzas de casca de amêndoa.....	85
Figura 38 – Óxidos em cinzas de bagaço/carroço de azeitona	86
Figura 39 – Óxidos em cinzas de caroço de azeitona.....	86
Figura 40 – Diagrama ternário de composição de cinzas de biomassa para a classificação de acidez (adaptado de Vassilev <i>et al.</i> , 2013).	86
Figura 41 – FTIR das cinzas BAT2 de 550°C, 850°C e 1000°C.	88
Figura 42 – FTIR das cinzas BAT2A de 550°C, 850°C e 1000°C.....	90
Figura 43 – FTIR das cinzas BAT3 de 550°C, 850°C e 1000°C.	92
Figura 44 – FTIR das cinzas BAT4 de 550°C, 850°C e 1000°C.	94
Figura 45 – Difractogramas das cinzas BAT2 de 550°C, 850°C e 1000°C.	97
Figura 46 – Difractogramas das cinzas BAT2A de 550°C, 850°C e 1000°C.	100
Figura 47 – Difractogramas das cinzas BAT3 de 550°C, 850°C e 1000°C.	103
Figura 48 – Difractogramas das cinzas BAT4 de 550°C, 850°C e 1000°C.	106

Figura 49 – Imagem de cinza BAT2 a 550°C.....	108
Figura 50 – Imagem de cinza BAT2 a 850°C.	108
Figura 51 – Imagem de cinza BAT2 a 1000°C.....	108
Figura 52 – Imagem de cinza BAT2A a 550°C.....	109
Figura 53 – Imagem de cinza BAT2A a 850°C.	109
Figura 54 – Imagem de cinza BAT2A a 1000°C.....	109
Figura 55 – Imagem de cinza BAT3 a 550°C.....	109
Figura 56 – Imagem de cinza BAT3 a 850°C.....	109
Figura 57 – Imagem de cinza BAT3 a 1000°C.....	109
Figura 58 – Imagem de cinza BAT4 a 550°C.....	110
Figura 59 – Imagem de cinza BAT4 a 850°C.....	110
Figura 60 – Imagem de cinza BAT4 a 1000°C.....	110
Figura 61 – Placa de fusibilidade da BAT2.....	112
Figura 62 – Placa de fusibilidade da BAT2A.....	112
Figura 63 – Placa de fusibilidade da BAT3.....	113
Figura 64 – Placa de fusibilidade da BAT4.....	113
Figura 65 – Simulação FactSage™ para a combustão de 1kg de BAT2 – compostos sólidos.....	125
Figura 66 – Simulação FactSage™ para a combustão de 1kg de BAT2A – compostos sólidos.....	127
Figura 67 – Simulação FactSage™ para a combustão de 1kg de BAT3 – compostos sólidos.....	128
Figura 68 – Simulação FactSage™ para a combustão de 1kg de BAT4 – compostos sólidos.....	129
Figura 69 – Correlações da frequência FTIR dos grupos funcionais inorgânicos (Gadsden, 1975)...	153

Índice de tabelas

Tabela 1 - Composição da biomassa (Adaptado de Vassilev <i>et al.</i> , 2013).....	8
Tabela 2 – Composição e outras características típicas de algumas biomassas (Adaptado de Tumuluru, 2011).....	8
Tabela 3 – Emissões médias equivalentes de CO ₂ associadas à combustão direta de combustíveis fósseis (Adaptado de website [2]).	12
Tabela 4 – Propriedades de diversas biomassas enquanto combustível (Adaptado de Saidur <i>et al.</i> , 2011).....	14
Tabela 5 - Evolução da área ocupada pelas diferentes espécies. (6º Inventário Florestal Nacional, 2013).....	24
Tabela 6 – Coeficientes de remuneração “Z” para as FER. (Decreto-Lei nº 35/2013)	27
Tabela 7 - Centrais a biomassa em Portugal (website [9])	28
Tabela 8 – Consumo de biomassa em vários sectores (Adaptado de Roberto, 2013).....	28
Tabela 9 – Composição elementar e Poder Calorífico da casca de amêndoa (Adaptado da Norma ISO 17225-1; Manual do selo de qualidade BiomaSUD, 2013; Jenkins, 1998; Elleuch, 2013; Handbook for certification of wood pellets ENplus, 2013).....	32
Tabela 10 – Elementos maioritários da casca de amêndoa (Adaptado da Norma ISO 17225-1).....	32
Tabela 11 – Composição elementar e Poder Calorífico de bagaço extratado e caroço de azeitona (Adaptado de Miranda <i>et al.</i> , 2006; Manual do selo de qualidade BiomaSUD, 2013; Freitas, 2007; Sensoz <i>et al.</i> , 2005; Handbook for certification of wood pellets, ENplus, 2013).	35
Tabela 12 – Composição em elementos maioritários de bagaço extratado e caroço de azeitona (Norma ISO 17225-1).....	35
Tabela 13 – Elementos maioritários formadores de cinza (Adaptado Van Loo & Koppejan, 2008). ...	38
Tabela 14 – Elementos minoritários formadores de cinza (Adaptado Van Loo & Koppejan, 2008)....	38
Tabela 15 – Fases mais comuns em cinzas de biomassa (Vassilev <i>et al.</i> , 2013).....	38
Tabela 16 - Valores de referência de concentração de elementos em biomassa para uma combustão não problemática (Adaptado de Obernberger, 1997).	62
Tabela 17 – Normas de ensaio para a caracterização de biomassa utilizadas no BiomAshTech	67
Tabela 18 – Quadro-Resumo dos índices de previsão de comportamentos da cinza no decorrer da combustão (Adaptado de Visser, 2004; Sommersacher <i>et al.</i> , 2012; Pronobis, 2005).....	75
Tabela 19 – Massa molar (M) de alguns elementos importantes na caracterização de biomassas.....	76

Tabela 20 – Massa molar (M) de alguns elementos importantes na caracterização de biomassas (website [20])	76
Tabela 21 – Limites de concentração de constituintes na biomassa e na cinza (Oberberger, 1997)... 77	77
Tabela 22 – Massas molares (M) dos elementos considerados para o cálculo do ar de combustão..... 78	78
Tabela 23 – Composição do ar para cálculo do ar de combustão (website [18]).	79
Tabela 24 – Análise imediata, Poder Calorífico e análise elementar das amostras de biomassa (Fonte: 2ºRelatório BiomAshTech – LNEG; Lopes, 2014)..... 81	81
Tabela 25 – Principais bandas no infravermelho de BAT2..... 89	89
Tabela 26 – Principais bandas no infravermelho em cinzas de BAT2A	91
Tabela 27 – Principais bandas no infravermelho em cinzas de BAT3..... 93	93
Tabela 28 – Principais bandas no infravermelho em cinzas de BAT4..... 95	95
Tabela 29 – Temperaturas de fusibilidade de cinzas (CEN/TS 15370-1)	111
Tabela 30 – Índice Fusibilidade das Cinzas - I_{FC}	113
Tabela 31 – Índice I_A	114
Tabela 32 – Índice I_B	114
Tabela 33 – Índice I_C	115
Tabela 34 – Índice I_X	115
Tabela 35 – Índice I_Y	116
Tabela 36 – Índice I_Z	117
Tabela 37 – Índice S_{Cl}	117
Tabela 38 – Índice $R_{b/a}$	118
Tabela 39 – Índice R_S	118
Tabela 40 – Índice F_u	119
Tabela 41 – Índice S_r	119
Tabela 42 – Indicadores de concentração de elementos (Oberberger, 1997).	120
Tabela 43 – Compostos sólidos e “ <i>melt</i> ” da combustão BAT2 (a 550°C, 850°C e 1000°C).	121
Tabela 44 – Compostos sólidos e “ <i>melt</i> ” da combustão BAT2A (a 550°C, 850°C e 1000°C).	122
Tabela 45 – Compostos sólidos e “ <i>melt</i> ” da combustão BAT3 (a 550°C, 850°C e 1000°C).	123
Tabela 46 – Compostos sólidos e “ <i>melt</i> ” da combustão BAT4 (a 550°C, 850°C e 1000°C).	124
Tabela 47 – Compostos resultantes da modelação VS Grupos funcionais - BAT2.	132

Tabela 48 – Compostos resultantes da modelação VS Grupos funcionais - BAT2A.	132
Tabela 49 – Compostos resultantes da modelação VS Grupos funcionais - BAT3.	133
Tabela 50 – Compostos resultantes da modelação VS Grupos funcionais - BAT4.	133
Tabela 51 – Categorização de biomassas de acordo com a ISO 17255 (Biomassa lenhosa)	149
Tabela 52 - Categorização de biomassas de acordo com ISO 17255-1 de 2014 (Biomassa herbácea)	150
Tabela 53 - Categorização de biomassas de acordo com a ISO 17255-1 de 2014 – (Biomassa de fruto)	151
Tabela 54- Categorização de biomassas de acordo com a ISO 17255-1 de 2014 (Biomassa aquática)	151
Tabela 55 - Categorização de biomassas de acordo com a ISO 17255 (Misturas).....	151
Tabela 56 - Principais transformações físico-químicas da fração inorgânica da biomassa durante a combustão.....	152

1. Enquadramento geral

1.1 Justificação do tema

Os processos tradicionais de combustão de carvão e outros combustíveis fósseis para produção de energia elétrica e calor estão atualmente bastante desenvolvidos. No entanto, o aumento da procura de alternativas à combustão de combustíveis fósseis leva à utilização de biomassas de origem residual que podem apresentar problemas técnicos, nomeadamente, a produção excessiva de cinza, o *fouling*, *slagging*, corrosão, a sinterização do material do leito (caso da combustão sobre leito fluidizado), entre outros fenómenos problemáticos ainda pouco conhecidos.

A identificação da composição e comportamento das cinzas de biomassa durante a combustão é da maior importância para o desenvolvimento da utilização desta fonte renovável no futuro. É portanto pertinente levar a cabo uma investigação profunda às biomassas nacionais, ao seu comportamento durante a combustão e à constituição das suas cinzas, criando dessa forma uma biblioteca de conhecimentos relativa aos potenciais problemas decorrentes da sua combustão, o que permitirá fundamentar cientificamente a tomada de decisões e a adoção de novas soluções/alternativas.

1.2 Enquadramento da dissertação

A presente dissertação insere-se no plano de trabalhos do projeto “*BiomAshTech - Impactos da cinza durante a conversão termoquímica de biomassa*”, sendo a entidade financiadora a Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT). A instituição preponente deste estudo é a Universidade de Aveiro (UA), com participação do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), onde foram levados a cabo a maioria dos ensaios desta dissertação. Para além destes, o presente trabalho contou ainda com a colaboração do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa (IST-UL) e do Laboratório de Cinzas da Central Termoeletrica de Sines da empresa Energias de Portugal (EDP).

O BiomAshTech visa o estudo “*da conversão termoquímica através de sistemas de leito fluidificado piloto e industrial de vários tipos de biomassa e resíduos biogénicos.*”. Pretende “*avaliar a influência da matéria mineral presente nos combustíveis e suas interações nos sistemas de conversão termoquímica, quer ao nível das emissões, quer de problemas operacionais relacionados com a formação de cinzas problemáticas - slagging e fouling.*”.

Esta dissertação comunga do mesmo propósito, tendo-se neste caso cingido ao estudo de quatro misturas de biomassa nacional, mais concretamente de casca de amêndoa (com e sem miolo), bagaço e caroço de azeitona. Estas são biomassas abundantes em Portugal, provenientes de agro-indústrias que têm revelado grande interesse na sua valorização comercial ou energética.

1.3 Objetivos e organização da dissertação

Pretende-se com este estudo perceber se as biomassas analisadas podem ser adequadamente utilizadas enquanto combustíveis em aplicações reais de combustão e quais as suas condicionantes operacionais. Enquanto combustível, a principal característica estudada são as suas cinzas. É dada destacada importância ao comportamento a altas temperaturas destas cinzas, nomeadamente através do seu comportamento de fusibilidade e cálculo de índices de *slagging* e *fouling*, entre outras situações problemáticas e indesejáveis num combustível. Foram testadas um conjunto de metodologias analíticas, averiguando-se a pertinência e a mais-valia da sua aplicação. Foi realizada uma modelação/simulação computacional das reações de combustão para estimar a composição das cinzas a altas temperaturas. Pretendeu-se por fim realizar uma análise relacional para estabelecer correlações entre compostos particularmente problemáticos nas cinzas e o comportamento de fusibilidade destes.

Esta dissertação começa por introduzir o tema da utilização da biomassa enquanto fonte de energia renovável na União Europeia no presente e futuro - **Capítulo 2 (Introdução)**.

É abordada a biomassa enquanto recurso renovável e discute-se a sua sustentabilidade. Definem-se quais as características mais importantes enquanto combustível e apresentam-se brevemente as principais tecnologias de conversão - **Capítulo 3 (Biomassa, o recurso e fonte de energia)**.

Em seguida aborda-se a situação portuguesa no sector da combustão de biomassa, e caracterizam-se as biomassas em estudo nesta dissertação – **Capítulo 4 (Biomassa para combustão em Portugal)**.

No capítulo seguinte é abordada a composição química, os tipos e categorias de cinzas, a origem da fase mineral nas cinzas e os principais comportamentos da fração inorgânica da biomassa durante a combustão – **Capítulo 5 (Cinzas de biomassa)**.

Sobre a temática das cinzas abordam-se os principais fenómenos problemáticos associados à sua produção, nomeadamente o *slagging*, *sintering*, *fouling* e a corrosão de alta temperatura nos processos de combustão – **Capítulo 6 (Fenómenos problemáticos associados às cinzas)**.

É introduzido um capítulo dedicado à previsão de comportamentos das cinzas, onde são descritos os principais métodos de previsão que permitem estimar os comportamentos problemáticos das cinzas – **Capítulo 7 (Previsão de fenómenos problemáticos associados às cinzas de biomassa)**.

Descreve-se o trabalho experimental desenvolvido. Caracterizaram-se as biomassas em estudo, equipamentos e metodologias utilizadas nos ensaios – **Capítulo 8 (Trabalho experimental)**.

Os resultados obtidos no decorrer do trabalho experimental são apresentados e discutidos – **Capítulo 9 (Resultados e discussão)**.

Por fim, as principais conclusões do trabalho experimental são apresentadas, resumindo-se as características e os principais problemas de cada combustível e respetivas cinzas, com o intuito de permitir a utilização desta informação em aplicações reais – **Capítulo 10 (Conclusões)**.

2. Introdução

2.1 Energias Renováveis e o papel da biomassa na UE

Ao longo dos últimos anos a maioria dos países pertencentes à União Europeia têm vindo a dar passos significativos na persecução dos objetivos divulgados pela *Diretiva para as energias renováveis 2009/28/EC*, mais conhecida por “Diretiva 20/20/20”. A diretiva estabelece como prioritárias três áreas de intervenção até ao ano de 2020: redução em 20% das emissões de efeito estufa (GEE) relativamente aos níveis de 1990; incremento em 20% da eficiência energética; alcançar 20% da energia proveniente de fontes renováveis. Mais recentemente, estas intenções foram reforçadas pelo comunicado “*2030 Climate and energy goals for a competitive, secure and low-carbon EU economy*” da Comissão Europeia de 22 de janeiro de 2014. Neste comunicado ficou proposta uma redução dos níveis de emissões em 40% até 2030, relativamente aos valores de 1990, bem como um aumento do uso de energias renováveis para 27% e uma aposta em políticas de eficiência energética.

A última informação disponível (Eurostat News Release de 10/03/2014) mostra que em 2012 cerca de 14,1% de toda a energia consumida na UE28 provinha de fontes renováveis, tendência que se tem vindo a acentuar nos últimos anos. Portugal apresentou-se, nesse ano, na 7ª posição do ranking europeu, com mais de 24,6% da sua energia proveniente de fontes renováveis.

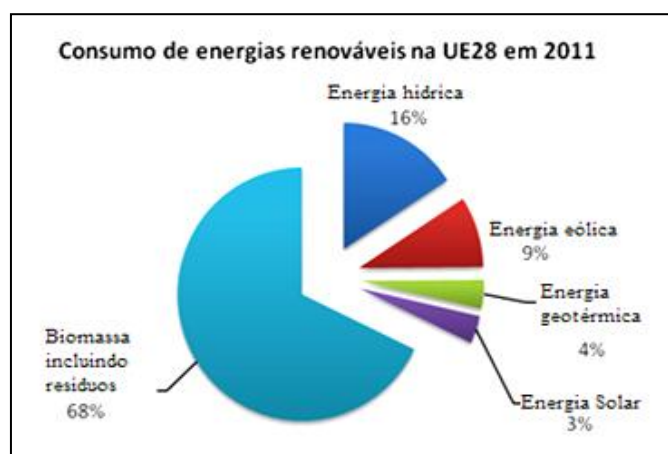


Figura 1 – Consumo de energia renovável na UE28 em 2011 (AEBIOM Bioenergy Outlook 2013).

No que diz respeito às Fontes de Energia Renováveis (FER), estas representaram em 2011 na UE27 cerca de 149,8 Mtoe (AEBIOM Bioenergy Outlook 2013), com a biomassa a representar quase 62% desse valor, ou seja perto de 92,6 Mtoe do total (a maior fração). Também em Portugal a biomassa se apresentava como a fonte de energia renovável mais significativa, representando perto de 57% das FER.

A curto/médio prazo é previsível que a bioenergia mantenha e possa até vir a fortalecer a sua importância na Europa, uma vez que outras fontes renováveis não apresentam disponibilidade imediata, não permitem níveis de produção constantes (acumulação de *stocks*) e são função de condições naturais locais (meteorológicas e outras), muito variáveis no tempo. Assim, a combustão de biomassa afigura-se como uma das mais importantes fontes de energia na UE, constituindo em 2011, já perto de 8,4% de toda a energia consumida (92,6Mtoe).

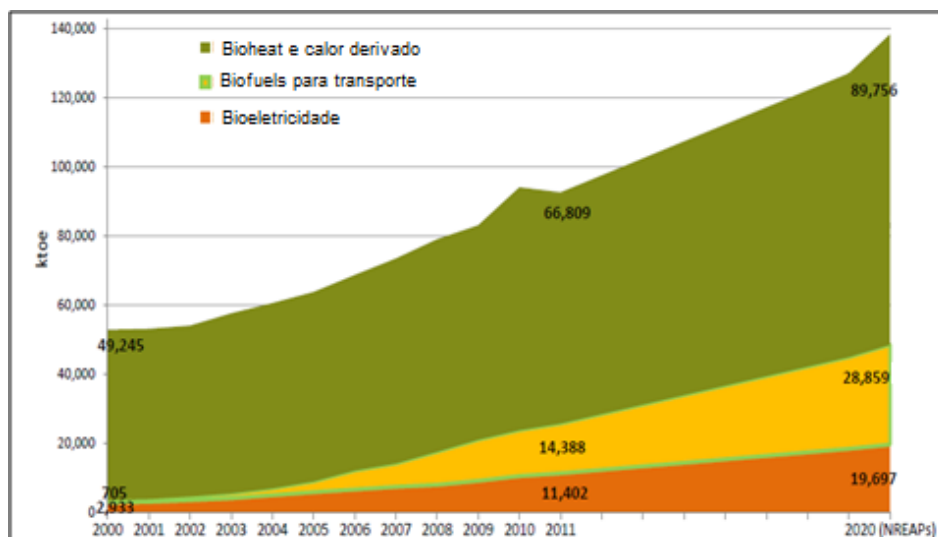


Figura 2 – O consumo de bioenergia entre 2000-2020 na Europa (AEBIOM Bioenergy Outlook 2013).

Até 2020, confiando na estimativa realizada pela AEBIOM (Bioenergy Outlook, 2013), a cota de renováveis no consumo total de energia na UE será de 20,7%, com a biomassa a representar uma fatia de 56,5% das FER nesse ano. Assim, a bioenergia contribuirá em 2020, na Europa, com 138,3Mtoe, um crescimento de mais de 33% relativamente a 2011, subdividido pela fração de aquecimento (65%), transporte (21%) e bioeletricidade (14%). Em Portugal a bioenergia contribuirá em 2020 com mais de 3,1Mtoe.

Face a estes dados, constata-se que a biomassa se destaca das outras energias renováveis pela sua diversidade e flexibilidade de aplicações, nomeadamente ao nível da climatização e Águas Quentes Sanitárias (AQS), na produção de bioeletricidade e ainda com um grande potencial de aplicação no sector dos transportes (biocombustíveis). A somar a esta diversidade de aplicações está a ampla distribuição geográfica do recurso na EU, cuja área florestada ocupa mais de 176 milhões de hectares, isto é, mais de 42% do território (Memo – *Forest resources in the EU*- CE 20/09/2013).

De facto, o papel da biomassa na estrutura energética da EU pode eventualmente permitir (com o amadurecimento das técnicas de exploração, produção e utilização), não só saciar as necessidades energéticas imediatas, como as futuras, ao mesmo tempo que se minimizam as emissões de CO₂

quando comparada com a utilização “*business as usual*” de combustíveis fósseis. Ainda assim, a utilização de bioenergia depende de um conjunto de atividades, desde a produção da matéria-prima, passando pelo transporte e pré-tratamento, até à sua conversão final, que levantam alguns desafios de sustentabilidade que devem ser tidos em conta. Ao se apostar na criação de um ciclo contínuo de absorção-sequestro-libertação de carbono, numa estratégia integrada de longo prazo, será possível uma utilização mais sustentável, económica e ambientalmente consciente.

As principais aplicações da biomassa na UE27 em 2011 estão representadas na figura 3:

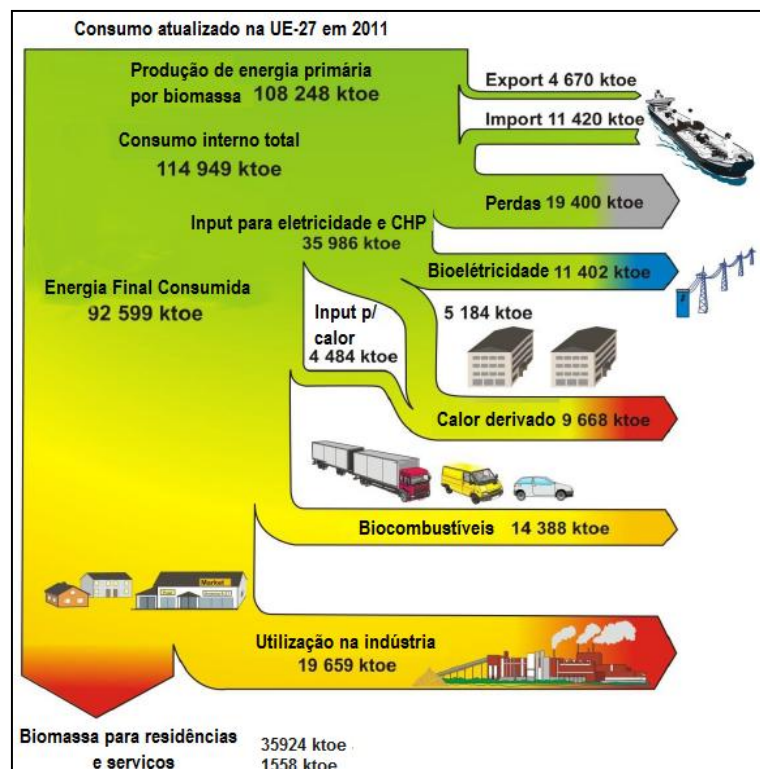


Figura 3 – Os diferentes usos da biomassa na UE27 em 2011 (Adaptado de AEBIOM Bioenergy Outlook 2013).

3. Biomassa, o recurso e fonte de energia

Assim que o Homem foi capaz de dominar o poder do fogo, alterou para sempre o rumo da humanidade. No passado, a biomassa constituiu-se como a mais importante fonte de energia imediatamente disponível para consumo, permitindo o aquecimento, a melhoria da alimentação e ainda proteção contra os perigos da natureza. Atualmente, com a intensa procura dos recursos fósseis e uma maior preocupação com questões económicas e ambientais, a biomassa volta a estar na ordem do dia, assumindo-se definitivamente como um recurso renovável de enorme potencial.

3.1 O que é a biomassa?

Existem atualmente várias definições para a biomassa enquanto recurso energético, no entanto, a já citada Diretiva 2009/28/CE define-a como: “a fração biodegradável de produtos, resíduos e de detritos de origem biológica, provenientes da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), silvicultura e indústrias conexas, incluindo a pesca e a aquicultura, bem como a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos”.

As plantas absorvem energia solar através do processo de fotossíntese, energia que fica armazenada de forma química no seu interior até esta completar o seu ciclo de vida natural ou entrar numa cadeia de utilização.

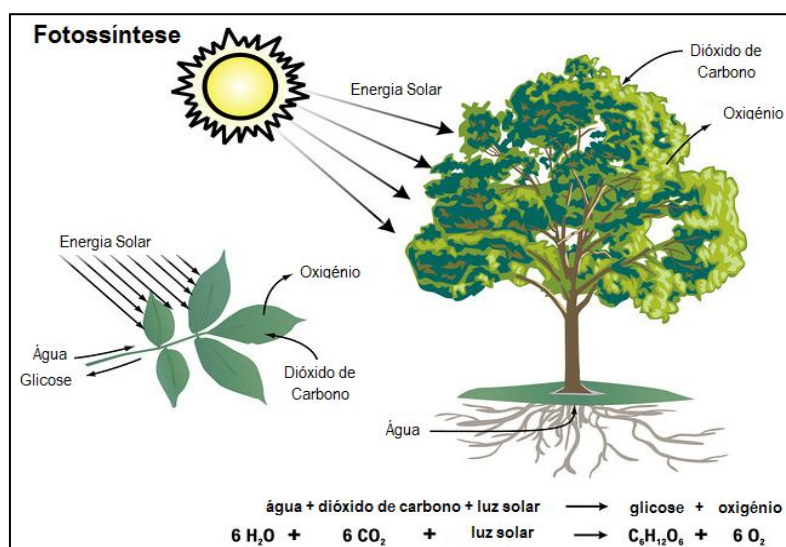


Figura 4 – O processo da fotossíntese. (Adaptado de Website [1]).

O processo de fotossíntese permite a formação de compostos orgânicos à base de carbono, hidrogénio e oxigénio, como a celulose (40-60% bs), hemicelulose (20-40% bs), lignina (10-25% bs), lípidos, proteínas ou ainda amidos ou açúcares simples (Zhang *et al.*, 2010). A biomassa é também constituída por uma importante fração de água e uma fração mineral (Jenkins *et al.*, 1998).

A Tabela 1 identifica os principais compostos da biomassa.

Tabela 1 - Composição da biomassa (Adaptado de Vassilev *et al.*, 2013)

Matéria	Estado e constituintes	Fases e componentes
Matéria orgânica	1.1 Sólido não cristalino	Compostos estruturais (celulose, hemicelulose, lignina).
	1.2 Sólido cristalino	Minerais orgânicos como oxalatos de Ca-Mg-K-Na, outros.
Matéria inorgânica	2.1 Sólido cristalino	Espécies minerais de diferentes classes (silicatos, oxi-hidróxidos, sulfatos, fosfatos, carbonatos, cloretos, nitratos, outros).
	2.2 Sólido semi-cristalino	Minerais pouco cristalizados, alguns silicatos, fosfatos, hidróxidos, cloretos, outros.
	2.3 Sólido amorfo	Fases amorfas como alguns materiais vitrificados, silicatos, outros.
Matéria fluida	3.1 Fluido, liquido, gasoso	Humidade, inclusões gasosas e gasosas-liquidas, associadas a matéria orgânica e inorgânica.

Os principais elementos que constituem tipicamente uma biomassa são o carbono (42,2-70,9% bssc) e o oxigénio (16,4-49% bssc), que representam normalmente perto de 90% da sua massa em base seca. Poderão ainda existir outros elementos em quantidades significativas como o hidrogénio (3,2-11,2% bssc), azoto (0,1-12,2% bssc), enxofre (0,01-2,33% bssc) e cloro (0,01-0,87% bs) (Vassilev *et al.*, 2009).

Existem outros elementos que, apesar de constituírem uma fração menor da constituição total da biomassa, podem causar grandes problemas no decorrer do seu processamento e combustão. De facto, outros elementos constituintes do combustível para além do carbono, oxigénio e hidrogénio são normalmente indesejáveis, podendo resultar na formação de cinzas, poluentes gasosos, depósitos e incrustações (Vassilev *et al.*, 2009).

Tabela 2 – Composição e outras características típicas de algumas biomassas (Adaptado de Tumuluru, 2011).

	Carvão	Madeira sem casca	Casca de madeira	Resíduos Florestais (coníferas)	Palha	Resíduos de azeitona
Cinzas %(bs)	8-11	0,4-0,5	2-3	1-3	5	2-7
Humidade (%)	6-10	50-60	45-65	50-60	17-25	60-70
PCI (MJ/kg)	26,0-28,3	18,5-20,0	18,5-23,0	18,5-20,0	17,4	17,5-19,0
C %(bs)	76-87	48-52	48-52	48-52	45-47	48-50
H %(bs)	3,5-5,0	6,2-6,4	5,7-6,8	6,0-6,2	5,8-6,0	5,5-6,5
N %(bs)	0,8-1,5	0,1-0,5	0,3-0,8	0,3-0,5	0,4-0,6	0,5-1,5
O %(bs)	3-11	38-42	24-40	40-44	40-46	34
S %(bs)	0,5-3,1	<0,05	<0,05	<0,05	0,05-0,2	0,07-0,17
Cl %(bs)	<0,1	0,01-0,03	0,01-0,03	0,01-0,04	0,14-0,97	nq
K %(bs)	0,003	0,02-0,05	0,1-0,4	0,1-0,4	0,7-1,3	nq
Ca %(bs)	4,0-12,0	0,1-1,5	0,02-0,08	0,2-0,9	0,1-0,6	nq

3.2 Categorias e origens da biomassa

Existem muitos tipos de biomassa, pelo que é de todo o interesse harmonizar designações que possibilitam um melhor entendimento entre utilizadores e contribuam para a garantia da sua qualidade. A Norma ISO 17225-1 “Solid biofuels - Fuel specifications and classes - Part 1: General requirements” de 2014 estabelece um conjunto de especificações e classes que permitem classificar as biomassas como biocombustíveis sólidos. Segundo a mesma norma é possível classificar a biomassa de acordo com a sua origem:

- a) Biomassa de madeira (*woody biomass*): biomassa proveniente de árvores, arbustos e matos
- b) Biomassa herbácea (*herbaceous biomass*): biomassa de plantas que não possuem um caule de madeira e cuja vida termina com o final do ciclo de crescimento (anual ou mais curto). Inclui ainda grãos e todos os seus subprodutos como os cereais.
- c) Biomassa de fruto (*fruit biomass*): biomassa que consiste em, ou possui, sementes ou frutos.
- d) Biomassa aquática (*aquatic biomass*): também conhecida por biomassa hidrófila, ou seja, adaptada ao meio aquático, seja ele de água doce ou salgada.
- e) Misturas de biomassa (*blends na mixtures*): refere-se a material de origem diversa e que é propositadamente, ou não propositadamente, misturado com o intuito de servir de combustível. Esta categoria resulta da mistura de biomassas com origens diferentes (entre as categorias a, b, c, e d).

No anexo 12.1 desta dissertação encontra-se um conjunto de tabelas (cf. Tabela 51, a 55) com todas as categorias definidas por esta norma.

3.3 Biomassa, fonte de energia

A combustão direta da biomassa representa praticamente 97% da produção bioenergética a nível mundial, sendo ainda, em muitos países em desenvolvimento, a principal forma de conversão em energia utilizável (Zhang *et al.*, 2010). Por outro lado, a sua utilização em países desenvolvidos tem ganho cada vez maior importância e apresenta-se como uma das soluções mais viáveis para a implementação de Fontes de Energia Renovável (FER).

3.3.1 Um recurso renovável sustentável?

A utilização da biomassa como FER a larga escala é um tema que levanta muitas questões à comunidade científica, nomeadamente no que diz respeito à sua utilização sustentável. Em muitos países convencionou-se que a sua utilização permite um balanço nulo entre as emissões de CO₂ que são sequestradas a cada momento, por via do crescimento contínuo de novas plantas, e as que são

emitidas pela sua utilização, enquanto combustível. No entanto, esta conclusão é no mínimo precipitada e potencialmente perigosa para a sustentabilidade do uso da bioenergia.

De facto, verifica-se que a falta de uma estratégia integrada de produção, transporte, tratamento e consumo da biomassa, não permite um equilíbrio perfeito entre o sequestro e emissão de carbono para a atmosfera. Apenas nalguns sistemas de cultivo multianuais (que possuem ciclos de carbono curtos), o balanço entre o carbono sequestrado e carbono libertado pode estar temporalmente em equilíbrio. O mesmo não acontece, por exemplo, no caso da biomassa florestal, onde a reabsorção de carbono pode levar décadas (*“State of play on the sustainability of solid and gaseous biomass used for electricity, heating and cooling in the EU”*, CE 2014)

Este é um tema fraturante e controverso e não existe uma resposta única e simples para a questão da neutralidade do carbono. Alguns cientistas defendem que a utilização de bioenergia incorre naquilo a que chamam Dívida de Carbono (*Carbon Debt*), ou seja, uma redução líquida dos *stocks* fixos de carbono quando a biomassa substitui combustíveis fósseis. Existe pois um período de “dívida” que se segue à coleta de biomassa para conversão energética e que apenas termina se, ou quando, nova biomassa voltar a recolher o carbono equivalente ao que foi emitido na recolha, tratamento e transporte dessa biomassa (Mitchell *et al.*, 2012).

Alguns estudos focam ainda o conceito de Ponto de Paridade de Carbono (*Carbon Parity Point*). Este conceito implica efetuar um reconhecimento abstrativo do que aconteceria à floresta explorada se as suas árvores não fossem abatidas. O Ponto de Paridade de Carbono demora usualmente muito mais tempo a ser atingido e corresponde ao momento em que as poupanças na emissão de carbono (carbono que se evitou emitir por fontes fósseis) igualam o *stock* de carbono correspondente à Dívida de Carbono, mais a fração de carbono correspondente ao da floresta, se esta se desenvolvesse de forma não perturbada (Mitchell *et al.*, 2012). A

Figura 5 ilustra conceptualmente os conceitos de Dívida de Carbono e Ponto de Paridade de Carbono.

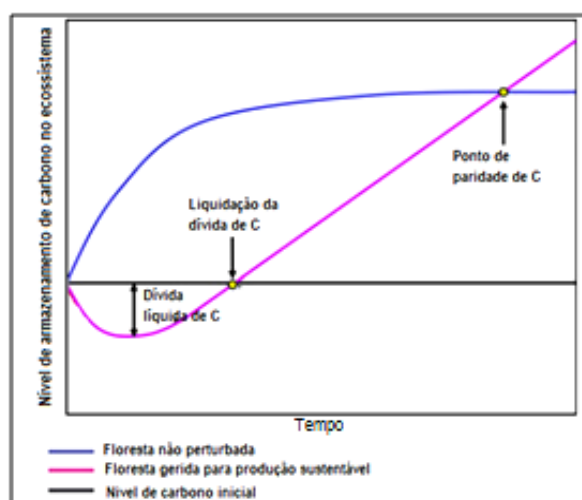


Figura 5 – Dívida de Carbono e Ponto de Paridade de Carbono (Imagem adaptada de Mitchell *et al.*, 2012).

Alguns estudos têm sido levados a cabo nos últimos anos com o intuito de contabilizar o verdadeiro balanço de emissões de GEE. No entanto, estes divergem muito entre si, não só devido a diferentes escolhas metodológicas, como também à escolha de diferentes pressupostos na criação de cenários. Um estudo realizado para a Comissão Europeia em 2010 (*“State of play on the sustainability of solid and gaseous biomass used for electricity, heating and cooling in the EU”*, CE 2014) assumiu a fórmula da equação (1) para a contabilização da poupança ou incremento da emissão de GEE devido à utilização de biomassa em detrimento de combustíveis fósseis:

$$E = E_{ec} + E_l + E_p + E_{td} + E_u - E_{sca} - E_{ccs} - E_{ccr} \quad \text{eq.(1)}$$

Onde:

- E = Emissões totais associadas ao uso do combustível antes da conversão da energia
- E_{ec} = Emissões associadas à extração e cultivo da matéria-prima
- E_l = Emissões anuais associadas à perda do *stock* de carbono devido à mudança no uso do solo
- E_p = Emissões associadas ao processamento da biomassa
- E_{td} = Emissões associados ao transporte e distribuição
- E_u = Emissões associadas ao consumo do combustível
- E_{sca} = Poupanças associadas à acumulação de carbono no solo com a melhoria da gestão de espaços agrícolas.
- E_{ccs} = Poupanças associadas à captura de carbono e ao armazenamento geológico
- E_{ccr} = Poupanças associadas à captura e substituição de carbono

Com base num mix energético típico para a produção de eletricidade e calor com recurso a combustíveis fósseis, estimaram-se os níveis de poupança de emissão de GEE associada à utilização de diferentes biomassas e à distância percorrida entre os locais de produção e os locais de consumo.

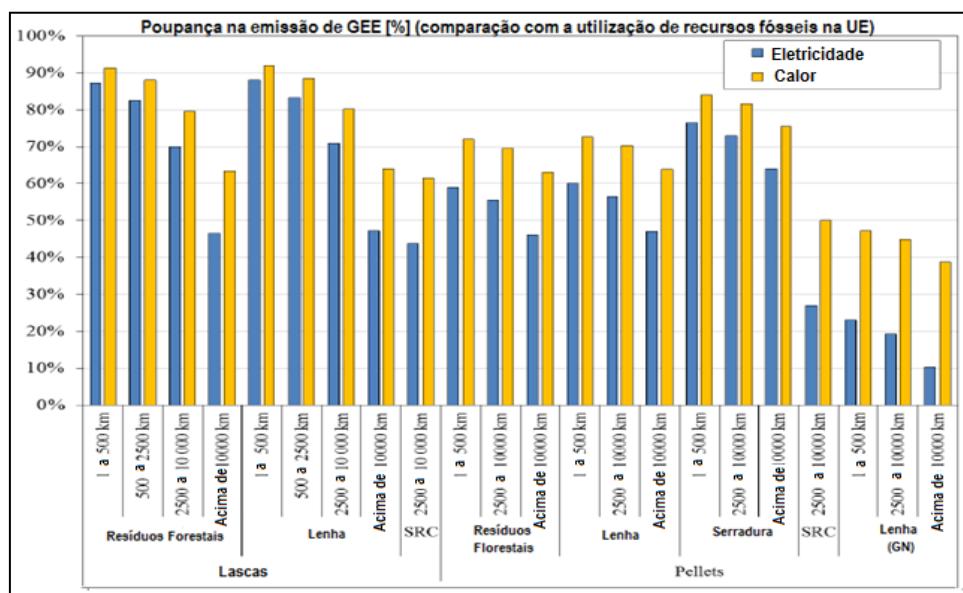


Figura 6 – Poupança na emissão de GEE atribuída à utilização de biomassa em detrimento de recursos fósseis na UE (Adaptado de “Sustainability of solid and gaseous biomass used for electricity, heating and cooling in the EU”, 2010).

Notas (Figura 6): O mix energético considerado para a produção de eletricidade foi: 50% com origem em centrais de ciclo combinado a gás natural, 25% em centrais termoeletricas a carvão e outros 25% em centrais integradas de gasificação e ciclo combinado a carvão. Para a produção de calor considerou-se somente a utilização de gás natural. O estudo levou em consideração a eficiência energética associada a cada tecnologia de conversão e a cada combustível. SRC é o acrónimo inglês para *Short Rotation Crops* ou culturas com tempo curto de exploração. A Lenha (GN) refere-se a pellets cujo processo de secagem exija o consumo de gás natural.

O estudo conclui que, em média, com o mix energético de combustíveis fósseis apresentado (e respectivas eficiências de conversão), a produção de eletricidade é responsável pela emissão média de 186g de CO₂eq./MJ e para a produção de calor, 80gCO₂eq./MJ na EU.

Os resultados do estudo estimam, por exemplo, que o uso de resíduos florestais (distância percorrida <500km) permita uma redução de emissões de GEE acima dos 91% para a produção de calor, e uma redução próxima dos 87% para a produção de eletricidade (cf.

Figura 6) quando comparado com o mix energético de combustíveis fósseis selecionado. Isto equivale a uma redução da emissão de ≈162gCO₂eq./MJ para a produção de eletricidade e ≈73gCO₂eq./MJ para a produção de calor.

Para efeitos comparativos apresenta-se na Tabela 3 os níveis de emissões médias equivalentes de CO₂ para os diferentes combustíveis fósseis.

Tabela 3 – Emissões médias equivalentes de CO₂ associadas à combustão direta de combustíveis fósseis (Adaptado de website [2]).

Combustível fóssil	Emissões médias equivalentes de CO ₂
	g de CO ₂ eq./MJ
Propano	60
Butano	62
<i>Diesel</i>	69
Gasolina	68
Carvões (média)	90
Gás Natural	50

Verifica-se que apesar das dúvidas sobre a sustentabilidade que ainda permanecem, a utilização da biomassa como fonte de energia (por substituição do consumo de combustíveis fósseis) continua a permitir poupanças assinaláveis na emissão de GEE. No entanto, esta situação pode alterar-se rapidamente se a procura de biomassa aumentar para níveis muito elevados e não forem acautelados planos de médio/longo prazo em áreas como a gestão de florestas, os fatores de produção ou ainda o peso das externalidades como a fertilização de culturas ou o pré-tratamento e transporte dos biocombustíveis.

Outro dos problemas que se coloca é a gestão das cinzas que são produzidas quando se opta pela combustão para a conversão energética da biomassa. O aumento da sua utilização para combustão leva a um crescimento da produção de cinzas, que se constituem como um resíduo classificado de acordo com a Lista Europeia de Resíduos, D.L. n.º209/2004, com o código LER1901. Como tal, os possíveis perigos de toxicidade para o ambiente e saúde pública, bem como o desperdício de material mineral, tornam ainda mais premente a caracterização destes resíduos para que possam ser definidas formas de gestão adequadas, seguras e vantajosas.

3.4 Características enquanto combustível

Os biocombustíveis sólidos possuem características combustíveis muito variáveis e que dependem da matéria-prima primordial, bem como do pré-tratamento e condições a que é sujeito previamente à sua utilização. As características mais importantes destes biocombustíveis são:

- **Composição elementar:** depende da espécie e tipo de biomassa que é utilizada. É importante conhecer a composição do material a consumir, nomeadamente no *design* e construção das entradas de ar na câmara de combustão, modo de operação e limpeza e manutenção, entre outros. Os elementos mais importantes na biomassa são usualmente o carbono, o oxigénio e o hidrogénio.
- **Tamanho da partícula de combustível:** dependente do pré-tratamento a que foi sujeito o combustível e deve ser ajustado ao tipo de aplicação e equipamento onde pode ser utilizado.
- **Densidade:** depende do tipo de biomassa mas pode também depender do pré-tratamento (e.g. pelletização). Influencia essencialmente a logística de transporte e armazenamento do combustível.
- **Densidade energética:** depende do tipo de biomassa e do seu pré-tratamento e está relacionada com a densidade anteriormente referida. É um dos fatores técnicos mais relevantes e pode condicionar não só o processo de logística, transporte e armazenamento como ainda a sua utilização em determinados equipamentos.
- **Poder calorífico superior e inferior:** Dependem da origem, tipo de biomassa e particularmente do teor em humidade e cinzas. O poder calorífico superior corresponde ao conteúdo total de energia libertada quando o combustível é queimado na presença de ar, contando com o calor latente necessário para evaporar a água proveniente do combustível e formada na combustão. O poder calorífico inferior varia numa gama que vai desde os 15-19MJ/kg para resíduos agrícolas, 15-17 MJ/kg para biomassa lenhosa ou 55 MJ/kg no caso do biometano. Estes poderes caloríficos podem comparar-se com o dos carvões que rondam os 20-35MJ/kg (Zhang *et al.*, 2010).
- **Teor em humidade:** fator fortemente dependente da espécie e origem da biomassa mas também relacionada com o pré-tratamento a que foi sujeita a biomassa. É um fator técnico de enorme importância uma vez que níveis elevados podem condicionar o rendimento energético dos processos, a temperatura de combustão, os tempos de residência na caldeira e ainda o volume de gás de combustão produzido por unidade de energia. Os teores de humidade em biomassa fresca podem variar entre valores inferiores a 20% (resíduos da agricultura como cascas e palhas) até aos 85% (resíduos orgânicos animais) (website [3]). Com conteúdos superiores a 60% (bh) a combustão destas biomassas pode ficar comprometida e assim, à medida que o conteúdo em humidade diminui, o poder calorífico tende a aumentar (Araújo, 2008).

- **Teor em voláteis:** fator importante na fase de conceção, *design* e construção do sistema de combustão, nomeadamente no que se refere ao sistema de controlo de emissões e os tamanhos da câmara de combustão. Este fator refere-se à fração de biomassa que, por via de decomposição térmica até aos 900°C, passa para a fase gasosa sob a forma de variados gases voláteis combustíveis. A biomassa apresenta uma fração de matéria volátil relativamente elevada a rondar 64% (m/m) contra 31% no carvão (a humidade é descontada) (Vassilev *et al.*, 2009).
- **Teor em cinzas:** fator que depende em grande medida da proveniência e pré-tratamento a que a biomassa é sujeita. A cinza corresponde maioritariamente à fração inorgânica que sobra no final da combustão e na biomassa pode variar entre os 0,1% e os 46,3% (bs), dependendo da biomassa (Vassilev *et al.*, 2009). A sua importância é grande na medida em que é necessário acautelar ciclos de limpeza e manutenção, bem como a existência de mecanismos de despoeiramento e redução de emissão de partículas nos sistemas de combustão. As cinzas estão associadas a problemas de operação, que serão discutidos em pormenor nesta dissertação no capítulo 6. À produção de cinza está também associada a problemática da deposição, armazenamento, transporte e a uma possível reutilização.
- **Fusibilidade de cinzas:** consiste na avaliação da tendência para a fusão das cinzas de combustão e é um fator determinante no contexto da segurança operacional e técnica de combustão. Baixas temperaturas de fusão podem ser responsáveis pela formação de depósitos e incrustações graves que podem por em causa a vida do próprio sistema de combustão. Este aspeto será abordado em pormenor no capítulo 7.1 desta dissertação.

A título de exemplo, Saidur *et al.*, (2011) compilaram algumas destas propriedades para um conjunto de combustíveis sólidos, que se registam na Tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades de diversas biomassas enquanto combustível (Adaptado de Saidur *et al.*, 2011).

Propriedades	Carvão	Biomassa lenhosa	Biomassa herbácea (palha)	Sementes de Palma	Pellets de madeira
Humidade (%bh)	4,4	9,5	8,3	9,3	5,4
Cinza (%bh)	12,1	1,8	14,2	4,2	2,6
Fração de voláteis (%bh)	32,5	81,3	72,0	71,6	79,2
Fração de carbono fixo (%bh)	68,8	45,0	38,5	44,2	47,9
PCI (MJ/kg)	27,44	17,21	15,35	18,72	18,71
Densidade (kg/m ³)	1300	500	500	500	>650

É interessante comparar as principais propriedades da biomassa com as do carvão, um combustível fóssil cujas propriedades e usos estão bem definidos e caracterizados. Por exemplo, sabe-se que o teor de humidade é consideravelmente maior para as biomassas quando comparados aos carvões tipicamente utilizados. O poder calorífico e a densidade é inferior nas biomassas, existindo geralmente

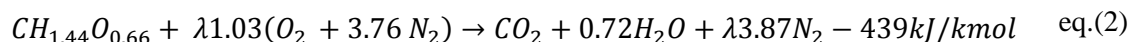
maiores teores de sílica e potássio, azoto e oxigénio. Em algumas biomassas pode ainda existir uma elevada fração de cloro relativamente ao carvão. Os carvões, por sua vez, possuem normalmente maiores teores em carbono, ferro, alumínio e enxofre.

Assim, verifica-se que existem algumas limitações relativamente à conversão térmica de biomassa quando comparada com a utilização de combustíveis fósseis. Essas limitações são:

- Menor poder calorífico que combustíveis fósseis;
- O elevado teor em cinzas de algumas biomassas;
- Elevado teor em humidade e oxigénio (afetam a eficiência e rendimento energético do processo);
- Possibilidade de ocorrência de grande heterogeneidade de composição da biomassa entre diferentes carregamentos;
- Características das cinzas que podem levar à formação de depósitos, fenómenos de *fouling* e *slagging*;
- Forte presença de cloro ou outros elementos desconhecidos pode originar corrosão.

3.5 A combustão da biomassa

A combustão de biomassa consiste essencialmente na sua degradação termoquímica, originando a libertação da energia química que nela estava contida. A equação (2) (Nussbaumer, 2003) descreve genericamente o fenómeno de combustão de uma biomassa típica:



$CH_{1.44}O_{0.66}$ representa uma constituição estequiométrica de uma biomassa típica e λ refere-se ao Excesso de Ar (EA). O EA é rácio entre o ar localmente disponível e aquele que é estequiometricamente necessário para permitir a combustão. Não se considera aqui a presença de outros constituintes menores como o N, S, Cl, entre outros.

Para além dos produtos resultantes da combustão completa como CO_2 , H_2O e o excesso de O_2 e N_2 , podem formar-se produtos de combustão incompleta como CO, C_xH_y , carbono inqueimado, PAH e PCDD/F, bem como poluentes gasosos como NH_3 , N_2O , NO_x (NO, NO_2), SO_x (SO_2 , SO_3) e HCl. Resultam ainda cinzas e possíveis emissões de partículas com contaminantes como Cu, Pb, Zn e Cd, entre outros. (Nussbaumer, 2003)

3.5.1 Fases de combustão

O processo de combustão pode ser conceptualizado em quatro fases diferentes: (1) ignição, (2) secagem e pirólise, seguida da combustão dos voláteis (3) e combustão do resíduo carbonoso (4). Este

processo desenrola-se por esta ordem mas numa caldeira de alimentação contínua podem ocorrer em simultâneo em diferentes partes da caldeira (Nussbaumer, 2003). Na Figura 7 está ilustrado o processo de combustão, representando-se a evolução da massa da partícula de combustível em função do tempo.

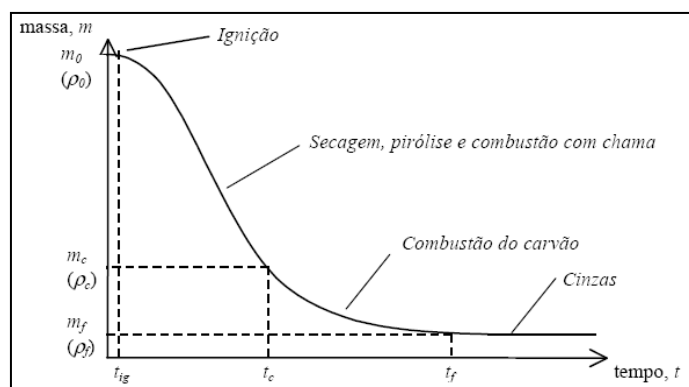


Figura 7 – A perda de massa da partícula de combustível durante combustão (Adaptado de Dias, 2002).

Ignição - A ignição de uma partícula tem sempre origem numa fonte externa, normalmente uma resistência elétrica, uma chama piloto alimentada a gás natural ou por energia acumulada no sistema. Esta fase é particularmente dificultada pela presença de humidade no combustível, sendo preciso ultrapassar uma determinada resistência criada pelas reações endotérmicas de vaporização iniciais. A biomassa começa por ser exposta a um fluxo de calor (convectivo ou radiativo) forte que afeta a superfície exterior da partícula de combustível (Werther *et al.*, 2000). Nesse momento a partícula de combustível tem uma massa m_0 e uma densidade ρ_0 quando entra para a câmara de combustão (cf. Figura 7).

Secagem, volatilização e pirólise - Quando a parte externa da partícula atinge uma temperatura suficiente, inicia-se a secagem. A secagem do combustível é intensificada a partir dos 50°C, ao mesmo tempo que se inicia a volatilização na ausência de qualquer agente oxidante. Nessa fase libertam-se por via de reações endotérmicas, entre outros, vapor-de-água, dióxido de carbono, ácido acético e fórmico e ainda o $C_2H_2O_2$, também conhecido por glioxal (Werther *et al.*, 2000).

A pirólise que se segue engloba um conjunto de reações químicas e físicas que provocam a degradação e quebra das ligações químicas da hemicelulose, celulose e da lenhina, resultando na libertação de gases de baixo peso molecular e asfaltos condensáveis.

Combustão dos voláteis - A pirólise ocorre normalmente entre os 260°C e os 500°C e durante esta fase as espécies voláteis (monóxido de carbono, metano, metanol, formaldeído, hidrogénio e ácido acético e fórmico) misturam-se com o comburente e oxidam exotermicamente em fase gasosa, dando origem a uma chama radiante (Werther *et al.*, 2000).

À medida que se aumenta a temperatura dentro da câmara de combustão, os gases disponíveis começam a preencher os poros da partícula, aumentando a sua dimensão ao mesmo tempo que, em cadeia, mais biomassa começa a converter-se em gás. O que sobra desse processo é o resíduo carbonoso. Numa biomassa típica é nesta fase que ocorre a maior libertação de calor (praticamente 80% de toda a geração de calor) (Demirbas, 2002). Terminado este passo, a partícula de combustível tem uma massa m_c e uma densidade ρ_c , menores que as iniciais.

Combustão do resíduo carbonoso - A combustão do resíduo carbonoso em fase sólida ocorre diretamente sobre o leito (ou grelha) e será responsável pela restante geração de calor ($\approx 20\%$ numa biomassa). O resíduo carbonoso é essencialmente constituído por carbono, elementos minerais presentes na biomassa primordial e ainda pequenas quantidades de hidrogénio, oxigénio, azoto e enxofre. Tem usualmente uma coloração negra e pode apresentar muitas fissuras e poros (até internamente), situação que resulta das forças que os gases impõem sobre o próprio material ao se libertarem (Coelho, 2007). A partícula de combustível termina com uma massa m_f e uma densidade ρ_f , que corresponde essencialmente ao conteúdo inorgânico transformado em cinza.

3.6 Principais tecnologias de conversão

A bioenergia pode ser obtida por via de processos de conversão termoquímicos ou bioquímicos que podem, ou não, incluir a produção de um produto intermediário. Geralmente os processos termoquímicos são substancialmente mais rápidos que os bioquímicos (alguns segundos ou minutos, comparativamente com alguns dias ou meses para os bioquímicos), sendo capazes de transformar mais eficazmente os compostos orgânicos (a lignina, por exemplo, dificilmente é degradada por processos bioquímicos) (Bridgewater, 2001).

A conversão termoquímica inclui processos como a combustão, pirólise, gasificação ou liquefação. Podem identificar-se um conjunto de tecnologias de conversão da biomassa (Demirbas, 2000):

- Co-combustão industrial de biomassa com carvão para produção de calor e eletricidade,
- Combustão industrial direta da biomassa para produção de calor e eletricidade,
- Carbonização de material lenhoso para produção de carvão vegetal,
- Aplicação do material lenhoso para uso doméstico para aquecimento,
- Pirólise de biomassa e de resíduos sólidos para produção de biolíquidos,
- Gaseificação de biomassa para produção de gases combustíveis.

Na Figura 8 encontram-se identificadas as diferentes formas de conversão e utilização da bioenergia. Nesta dissertação será focado em detalhe apenas o processo de combustão.

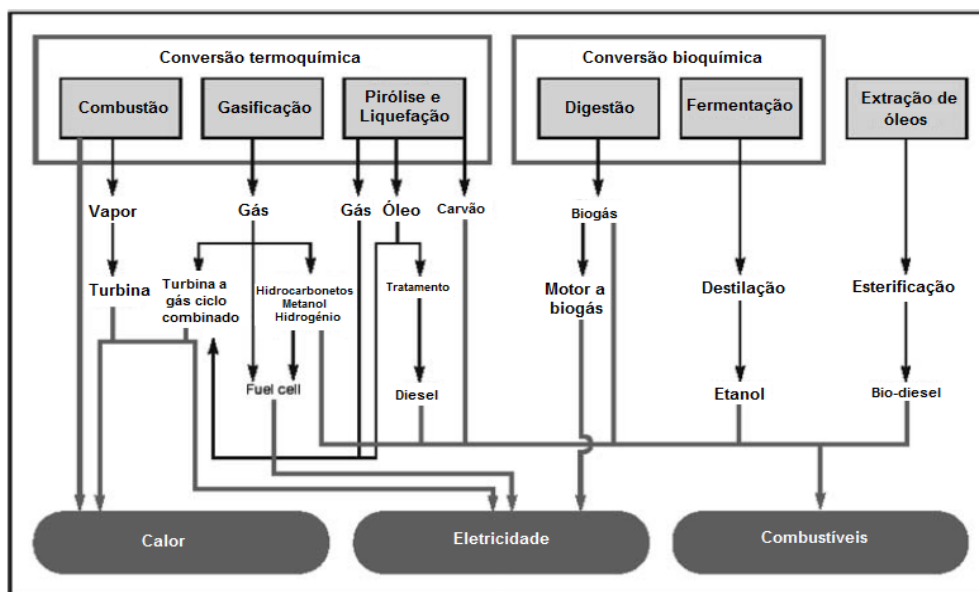


Figura 8 – Principais opções de conversão de biomassa (Adaptado de Turkenburg, 2000).

3.7 Principais sistemas de combustão

Do ponto de vista técnico os sistemas de combustão mais importantes são de 2 tipos: Leito fixo (grelha) e Leito Fluidificado (LF). Os sistemas LF têm uma velocidade de transporte de gases maior, isto é, a velocidade de mistura de combustível com os gases é superior, fator que determina uma maior eficiência do processo de combustão relativamente aos sistemas de leito fixo (Nussbaumer, 2003).

3.7.1 Leito fixo

Os sistemas de leito fixo são normalmente compostos por uma câmara de combustão que apresenta na base uma grelha sobre a qual são alimentados os combustíveis. Este tipo de sistemas está bem adaptado para biomassa com níveis elevados de humidade, heterogeneidade de tamanho e elevado teor em cinza. É essencial um dimensionamento correto da grelha e do esquema de fornecimento de ar por forma a evitar depósitos e incrustações, operando-se usualmente com elevado excesso de ar. As grelhas podem ser fixas, móveis, oscilantes, rotacionais ou vibratórias. Este tipo de sistema funciona usualmente entre os 900 e os 1200°C e com excesso de ar entre 10-25 (%m/m) de combustível (Azevedo, 2014).

Nestes sistemas o ar primário passa pela grelha do combustível onde se dá a secagem, pirólise e combustão do carbonizado. As entradas de ar primário e secundário fazem-se abaixo e acima da grelha e a entrada de ar secundário é normalmente maior, tendo em conta que tipicamente a biomassa é muito rica em material volátil e a sua combustão se dá preferencialmente em fase gasosa acima da grelha (Abelha *et al.*, 2012).

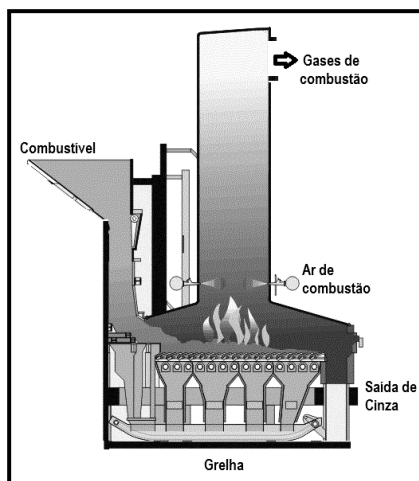


Figura 9 – Equipamento de leito fixo (Adaptado de website [4]).

3.7.2 Leito fluidizado

Os sistemas de leito fluidizado permitem uma combustão eficiente e flexível da biomassa e são mais adequados a equipamentos de larga escala. Estes sistemas são normalmente constituídos por uma caixa-de-ar que permite a injeção de ar na zona inferior, um leito constituído por material particulado inerte, uma zona denominada coluna livre onde ocorre parte da combustão em fase gasosa e finalmente por um sistema a jusante que pode incluir: 1) ciclones que permitem a recirculação e recondução da matéria particulada; 2) sistema de recirculação de gases para a caixa-de-ar; 3) câmaras de combustão secundárias; 4) sistemas de recuperação de energia (Lopes, 2002).

Estes sistemas fazem uso de um leito de material particulado, normalmente constituído por areia de sílica, calcário, dolomite ou um outro material não combustível que permita aumentar a área de transferência de calor e ainda manter a inércia térmica do sistema. O leito tem de ser periodicamente removido para limpeza das cinzas acumuladas. Este tipo de sistemas pode ter um arranque demorado (até 15h) na medida em que é necessário aquecer bem o leito para permitir condições ótimas de combustão. Devido ao grande arraste de partículas sólidas necessita de ser equipado com bons sistemas de despoeiramento (Abelha *et al.*, 2012).

O ar primário é injetado através do leito em sentido ascendente, produzindo um leito fluidificado que propicia a interação entre as partículas inertes quentes e o combustível, resultando numa distribuição homogênea da temperatura e em elevadas eficiências de combustão a temperaturas relativamente reduzidas (tipicamente entre os 800 e os 900°C) (Abelha *et al.*, 2012).

Uma das maiores vantagens destes sistemas é a possibilidade de aditivar o leito com materiais adsorventes ou que reagem com espécies poluentes, como é o caso da utilização de calcário ou dolomite que permitem limitar a produção de SO₂. Podem no entanto ocorrer problemas como a forte

erosão nas paredes do sistema devido à abrasão com as matérias inertes do leito, possibilidade de sinterização de material do leito quando exposto a combustíveis problemáticos e ainda a maior emissão de óxido nitroso (N_2O) devido às baixas temperaturas de operação (Basu, 2006).

Estes sistemas podem ser classificados em função da velocidade de entrada do ar primário em duas categorias diferentes: *Bubbling fluidized-bed* (LFB) ou *Circulating fluidized-bed* (LFC).

As Figuras Figura 10 e 11 apresentam esquemas simplificados de equipamentos de leito fluidizado LFB e LFC, respetivamente.

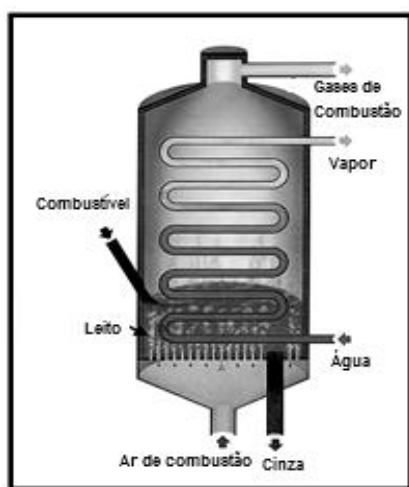


Figura 10 – Leito Fluidizado Borbulhante (LFB)
(Adaptado de website [5]).

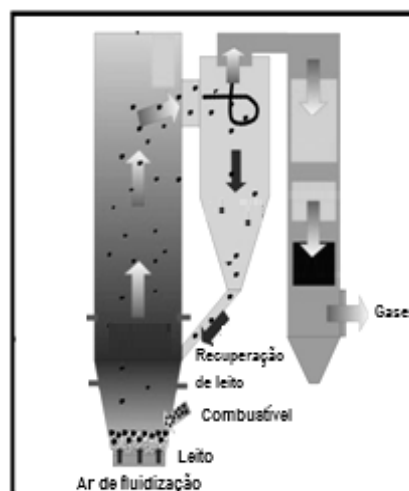


Figura 11 – Leito Fluidizado Circulante (LFC)
(Adaptado de website [6]).

Num sistema LFB a velocidade de fluidificação do leito é tipicamente mais baixa, entre os 1-3 m/s, e um Excesso de Ar (EA) entre 30% e 40% (%m/m) de combustível. O ar primário representa usualmente 60% do volume de ar e o ar secundário os restantes 40%. Este sistema funciona com o leito a uma temperatura entre 600°C e 850°C e uma temperatura do freeboard entre 800°C e os 950°C (Basu, 2006; Abelha *et al.*, 2012).

Um sistema LFC, tal como o nome indica, permite que tanto o leito como as partículas de combustível circulem a uma velocidade de fluidização mais alta (5-10 m/s), o que aumenta a eficiência da combustão relativamente a um LFB (Quaak, 1999). Entre 50 a 70% do fluxo de ar primário é introduzido através da caixa-de-ar na zona inferior do leito e o restante é injetado mais acima na câmara de combustão (Abelha *et al.*, 2012). O material particulado circulante é separado do fluxo de gases em ciclones, voltando posteriormente ao reator, um processo onde podem ocorrer algumas perdas do leito. Um LFC funciona tipicamente com temperaturas entre os 780°C e os 930°C e um EA entre 10% e 20% (%m/m) de combustível.

Relativamente ao LFB, a tecnologia LFC implica tipicamente um investimento maior e tem alguns problemas, nomeadamente ao nível da perda de material do leito e à necessidade de partículas de combustível menores (custos de pré-tratamento). O LFB está muito bem adaptado à combustão de biomassas com um elevado teor de humidade (50-60%), mas o LFC é uma tecnologia de maior eficiência e da qual resulta um menor volume de gases de combustão (menor excesso de ar) (Abelha *et al.*, 2012).

3.7.3 Aplicações domésticas e comerciais

As configurações dos sistemas de combustão descritos nos capítulos 3.7.1 e 3.7.2 são usualmente utilizados em aplicações de carácter industrial, muitas vezes para a produção de calor e/ou eletricidade em larga escala. Atualmente na Europa existe um segmento em forte crescimento de aplicações domésticas e comerciais de sistemas de combustão de biomassa, nomeadamente sob forma de *pellets*, que constitui atualmente uma forte alternativa a sistemas convencionais de climatização ou aquecimento de águas sanitárias alimentados a *diesel* ou gás natural.

De facto, a AEBIOM prevê um crescimento do consumo de pellets na Europa da ordem dos 2,5Mtep/ano em 2008 para um valor máximo de 32Mtep/ano em 2020 (AEBIOM, 2012), o que equivale a um consumo entre 50 a 80 milhões de toneladas em 2020. Em Portugal os últimos dados disponíveis (ENPLUS – PellCert, 2011) apontam para um consumo de 50 000 toneladas de pellets em 2010, um mercado que tem crescido desde 2006, apesar da crise económica, e que representava em 2011 um volume de negócio de 85M€.

Este tipo de aplicações caracteriza-se pela sua adaptabilidade, permitindo soluções de climatização e de aquecimento de águas sanitárias, servindo tanto residências como espaços comerciais, edifícios de escritório, escolas, entre outros. As suas configurações são diversas, existindo atualmente no mercado sistemas de grande complexidade e diferentes valências, que podem inclusivamente possuir configurações equivalentes às de LFC ou LFB (aplicações de média/grande escala). No entanto, os sistemas mais usuais possuem configurações mais simples, normalmente de leito fixo como o apresentado no esquema da Figura 12.

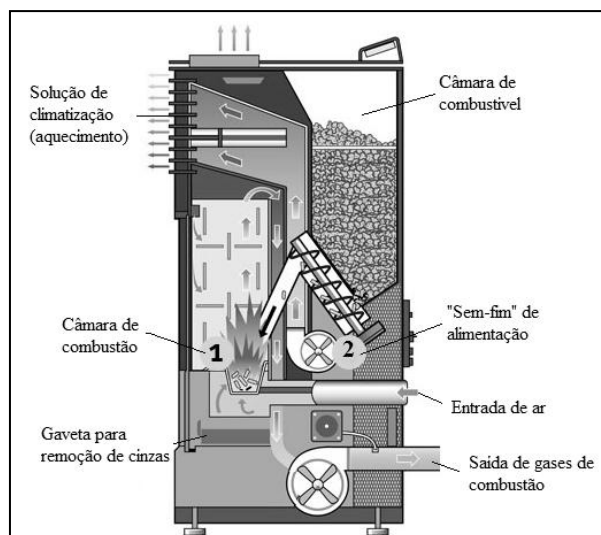


Figura 12 – Caldeira doméstica a *pellets* (Adaptado de website [7]).

Apesar da enorme variedade de sistemas disponíveis no mercado, é mais comum encontrar-se sistemas integrados que possuem a câmara de alimentação e a câmara de combustão juntos num mesmo equipamento. Alguns sistemas possuem também uma caldeira integrada para aquecimento de águas sanitárias, o que permite uma economia de espaço e o aumento da eficiência de conversão do sistema, que pode chegar aos 90%, devido ao seu formato mais compacto (Hansen, 2002; Prestenergia, 2007).

4. Biomassa para combustão em Portugal

4.1 Origem, quantificação e caracterização dos recursos disponíveis

É extremamente difícil aferir com certeza a dimensão dos recursos bioenergéticos disponíveis em Portugal. Na verdade, não existe qualquer estudo recente que contabilize estes recursos e a informação que existe é escassa e está desatualizada. Ainda assim para efeitos de contabilização em Portugal é possível definir 3 categorias principais de biomassa com base na sua origem (Dias, 2002):

- **Tratamentos silvícolas (floresta e matos)**
- **Sobrantes e resíduos da atividade agrícola**
- **Sobrantes e resíduos de atividades industriais de 1ª e 2ª transformação**

4.1.1 Tratamento silvícola (florestas e matos)

Em Portugal a floresta destaca-se como a principal fonte de biomassa, ocupando em 2010 (Inventário Florestal Nacional 6 (IFN6), 2013) quase 3 154 800 hectares, isto é, perto de 35,4% do território nacional. Nos últimos anos a floresta tem sofrido, por conta de terríveis incêndios, uma redução gradual de 0,3% ao ano entre 1995 e 2010, mesmo com o sucessivo aumento da área arborizada em povoamentos.

A superfície florestal é dominada por 5 espécies, aqui ordenadas pela sua representatividade e importância: Eucalipto (26% da área florestada, ou 812 mil ha), Sobreiro (26%, 737 mil ha), Pinheiro-bravo (23%, 714 mil ha), Azinheira (11%, 314 mil ha) e ainda Pinheiro-manso (6%, 186 mil ha). A restante área é ocupada por outras espécies como Carvalhos e Castanheiros, outras folhosas e resinosas que contabilizam perto de 11% da área florestada.

O Eucalipto é hoje em dia uma das espécies mais relevantes em termos económicos para o país, fazendo já parte da paisagem portuguesa, apesar da sua presença no remontar apenas ao séc. XX, coincidente com o início do crescimento da indústria papelreira (IFN5, 2010). A tendência futura para o desenvolvimento desta espécie é o progressivo aumento da sua área de ocupação, na medida em que, por ser uma árvore de rápido crescimento e bem adaptada a terrenos arenosos típicos do nosso país, continuará a ser uma espécie de eleição para as atividades de exploração e indústria.

Também o Pinheiro-bravo se destaca pela sua grande importância e distribuição no país. Essencialmente localizado na região centro e norte litoral, trata-se de uma espécie importante para a sustentação das indústrias da pasta de papel, serração, mobiliário e aglomerados. Apesar disto, o crescimento de espécies invasoras, a disseminação de doenças, a má gestão da floresta e os sucessivos incêndios têm levado a uma rápida devastação desta espécie (IFN5, 2010).

Finalmente interessa destacar o Sobreiro como a terceira espécie dominante. O Sobreiro é uma espécie característica da região mediterrânica e por isso muito bem adaptada às condições do nosso país. A sua distribuição geográfica centra-se essencialmente a sul do rio Tejo e na zona do Ribatejo e Alentejo. A sua importância é crucial para a indústria da cortiça e bolota que é utilizada para a alimentação de diversos tipos de gado (IFN5, 2010).

Na Tabela 5 que lista as áreas ocupadas pelas diferentes espécies de árvore em Portugal.

Tabela 5 - Evolução da área ocupada pelas diferentes espécies. (6º Inventário Florestal Nacional, 2013).

<i>Espécie</i>	<i>Área [ha] (1995)</i>	<i>Área [ha] (2005)</i>	<i>Área [ha] (2010)</i>
Pinheiro-bravo	977 883	795 489	714 445
Eucalipto	717 246	785 762	811 943
Sobreiro	746 828	731 099	736 775
Azinhiera	366 687	334 980	331 179
Carvalho	91 897	66 016	67 116
Pinheiro-Manso	120 129	172 791	175 742
Castanheiro	32 633	38 334	41 410
Alfarrobeira	2 701	4 726	5 351
Acácia	12 278	12 203	11 803
Outras folhosas	155 187	169 390	177 767
Outras resinosas	61 340	73 442	73 217

No que diz respeito à quantidade de biomassa florestal disponível, o estudo mais recente disponível é da autoria de Campilho (2010). As estimativas do autor baseiam-se em diferentes modelos de produção para o território nacional e estabelecem cenários para a evolução da procura da biomassa florestal, de entre os quais se destaca o cenário que exclui a exploração de áreas sobre regime de proteção, que revelou uma disponibilidade anual de 2 225 000 toneladas em base seca.

Outro estudo disponível é o de Dias (2002) que aponta para uma disponibilidade anual de 1 173 000 toneladas de biomassa em base seca, um valor bastante inferior ao estimado por Campilho (2010), situação que se deve possivelmente à não contabilização de árvores mortas e doentes, como o próprio autor afirma.

Pode considerar-se que os recursos em biomassa florestal em Portugal são vastos, situando-se num intervalo aproximado de 1 173 000 a 2 225 000 toneladas anuais (base seca, bs), devendo ressaltar-se contudo que existe uma grande dificuldade em aferir quais os valores mais próximos da realidade devido à falta de mais estudos nesta área.

4.1.2 Sobrantes e resíduos da atividade agrícola

A atividade agrícola em Portugal tem mantido uma grande importância na economia portuguesa ao longo do tempo. Em 2011, em Portugal, a agricultura representava perto de 80% do sector primário, incluindo perto de 12,3% dos postos de trabalho do país e representando um volume de negócios que se estima em mais de 6 mil milhões de euros por ano (ES Research, 2013). Em 2009, segundo o Recenseamento Agrícola levado a cabo pelo INE, existiam perto de 305 266 explorações agrícolas com uma superfície agrícola total de 3 668 145 hectares, com destaque para a ocupação com culturas temporárias de cereal e culturas permanentes de olival e vinha.

Tendo em conta a dimensão deste sector, existem naturalmente condições para o aproveitamento de muitos resíduos. Como resíduos, entenda-se, inclui-se toda a biomassa obtida durante o processo de produção e recolha de culturas temporárias, excetuando o produto alvo da atividade, e ainda todo o conjunto de podas e cortes realizados nas culturas permanentes (Dias, 2002). De entre os resíduos produzidos destacam-se em Portugal claramente aqueles que resultam da poda das vinhas e árvores de fruto (e.g. amendoeira), bem como os resíduos da produção de azeite (e.g. bagaço e caroço de azeitona), algumas das biomassas residuais que serão alvo de uma pormenorizada análise, mais à frente nesta dissertação. Para além destes, tem vindo a aumentar a importância dos resíduos produzidos durante a produção de cereal (culturas que têm registado um aumento na área cultivada, particularmente devido às novas áreas de regadio do Alqueva), como caules e palhas herbáceas.

O último estudo conhecido a dedicar-se à análise da produção de resíduos de biomassa agrícola em Portugal foi realizado em 2002 (Dias, 2002). Dias (2002) estimava que, em 2001, a produção de resíduos provenientes de culturas temporárias alcançaria as 1 324 000 toneladas por ano (bs), de entre as quais uma grande parcela proveniente das culturas de arroz, milho e trigo. As culturas permanentes apresentavam-se como um resíduo de enorme potencial, com a produção a rondar as 677 000 toneladas (bs) por ano, com grande destaque para culturas como o olival e a vinha.

Interessa de novo ressaltar que os dados apresentados podem apresentar algum desfasamento da realidade atual, uma vez que o sector da agricultura tem sofrido fortes alterações nos últimos anos. No total, conclui o estudo, em 2001 seriam produzidas anualmente mais de 2 001 000 toneladas de resíduos derivados das atividades agrícolas em Portugal (Dias, 2002).

4.1.3 Sobrantes e resíduos de atividades industriais

Em Portugal existem muitas indústrias e sectores produtivos que dependem da transformação e utilização da biomassa. Destacadamente a indústria da madeira e mobiliário, mas também a importante indústria da cortiça, pasta do papel e agro-indústrias têm em comum a produção de resíduos que podem ter um aproveitamento energético. A quantificação destes resíduos para valorização energética

é bastante difícil uma vez que grande parte dos resíduos acaba por ser destruída ou aproveitada no local de produção ou por ser vendido/cedido a outras indústrias e parceiros sem passar pelo circuito comercial.

Entre os maiores produtores deste tipo de resíduos destaca-se o sector da madeira e mobiliário, que inclui atividades como carpintaria, produção de painéis folheteados ou serração, atividades das quais resultam aparas, serradura e pequenas sobras de madeira. Segundo Dias (2002) a produção anual de resíduos da indústria transformadora da madeira estava, em 2001, próximo de 899 000 toneladas secas.

As agro-indústrias alimentares constituem um sector da economia que produz muitos resíduos de biomassa, normalmente caracterizados pelo seu elevado teor em humidade (a rondar os 50-80%), o que os torna tipicamente um material combustível de má qualidade. No entanto existem exceções, nomeadamente nas indústrias de óleo de soja, óleo de girassol, a maioria das farinhas ou ainda nos açúcares. Uma particularidade de grande parte destes resíduos é a possibilidade de utilização para alimentação animal, o que faz da indústria das rações um competidor direto da utilização para bioenergia. Dias (2002) estima que em 2001 esses resíduos se aproximavam de 872,000 toneladas secas.

Uma das indústrias mais importantes em Portugal, a indústria da pasta de papel, que é também um dos grandes produtores de resíduos de biomassa. Estes resíduos são essencialmente resíduos de casca e serradura, estimando-se que por cada tonelada de pasta de papel sejam produzidas 0,75 toneladas de casca e 0,1 toneladas de serradura. Assim, foi estimada em 2001 uma produção de resíduos próxima das 645000 toneladas/ano (Dias, 2002). Nos últimos anos, verifica-se já um importante aproveitamento energético desses resíduos por parte das próprias unidades industriais. Praticamente todas as unidades industriais possuem sistemas de combustão próprios onde realizam o aproveitamento das sobras dos seus processos produtivos, normalmente por via da cogeração.

Interessa por fim referir a indústria da cortiça. O principal resíduo criado por esta indústria é o pó de cortiça produzido durante a transformação da matéria-prima e que chega a representar quase 26% da sua massa inicial. Dias (2002) estimava, em 2001, a produção deste pó de cortiça em mais de 40 000 toneladas secas por ano. Grande parte deste sector industrial apresenta também já um sistema integrado de aproveitamento dos resíduos como fonte de energia ou alternativamente é efetuado um aproveitamento por outras indústrias, nomeadamente do sector transformador.

Em 2001 estimou-se que a quantidade de resíduos e sobrantes disponíveis por parte das atividades industriais e agrícolas em Portugal estivesse próxima das 4 457 000 toneladas (bs) (Dias, 2002).

4.2 Centrais a biomassa em Portugal

Nos últimos anos os produtores de biomassa e os promotores de projetos de centrais a biomassa têm demonstrado interesse em levar por diante um conjunto de projetos que permitiram a Portugal, já em 2014, ter uma potência instalada próxima de 453,2MW, entre centrais dedicadas e centrais de cogeração a biomassa (website [8]).

De facto, em 2006 foram definidos concursos de atribuição de potência para geração de energia elétrica com base em biomassa, estipulando-se que até 2020 a potência instalada seria de 250MW. Nessa altura foram abertos 15 concursos para atribuição de 100MW de potência, somados a outros 150MW licenciados fora dos concursos. Entretanto o valor dos 250MW previstos para 2020 foi largamente ultrapassado, no conjunto das várias centrais. Atualmente estima-se que em 2020 a capacidade instalada seja de 796MW, devido à entrada em funcionamento de 12 novas centrais que foram já adjudicadas (Roberto, 2013).

Em 2011 foi publicado o Decreto-Lei nº5/2011 que estabeleceu medidas destinadas a promover a produção e o aproveitamento da biomassa em centrais dedicadas. A principal medida que este Decreto-Lei estabelece é a aplicação de um incentivo económico aos promotores de centrais de biomassa, correspondente a um aumento do coeficiente de remuneração “Z” (de 8,2 para 9,6) para a produção de energia para o Sistema Elétrico de Serviço Público (SEP). A Tabela 6 apresenta os valores do coeficiente de remuneração “Z” para as diferentes FER.

Tabela 6 – Coeficientes de remuneração “Z” para as FER. (Decreto-Lei nº 35/2013)

Coeficientes “Z” para remuneração de FER	
Centrais eólicas	4,6
Centrais hídricas até 10MW	4,5
Centrais hídricas entre 10-30MW	4,5 (subtraindo 0,075 por cada MW adicionado até ao limite superior)
Instalações fotovoltaicas até 5kW	52
Instalações fotovoltaicas entre 5-35kW	35
Instalações solares termoeletricas	29,3
Centrais de energia das ondas	Entre 4,6 e 28,4 (fixado pela tutela caso-a-caso)
Centrais de biomassa florestal residual	8,2 ou 9,6 após correção do DL nº5/2011

Para beneficiarem desta remuneração os promotores têm que se comprometer a cumprir um conjunto de medidas estabelecidas pelo Artigo 2º do mesmo Decreto-Lei:

- A obrigatoriedade de organizar e manter um sistema de registos de dados que permita identificar as fontes de aprovisionamento e consumos da central, identificando o tipo e características de biomassa consumida.

- A obrigatoriedade de apresentar um plano de ação a 10 anos visando a sustentabilidade a prazo do aprovisionamento das centrais. Esta situação deve ser discutida e desenvolvida em estreita articulação com as organizações de produtores florestais e autarquias locais.
- A obrigatoriedade de coordenar a programação de períodos de manutenção destas centrais com o operador da rede de transporte.
- Os projetos devem estar concluídos e em exploração até ao dia 31 de Dezembro de 2014.

Na Tabela 7 estão registadas as diferentes centrais que consomem biomassa em Portugal.

Tabela 7 - Centrais a biomassa em Portugal (website [9]).

Nome	Distrito/Região Autónoma	Potência Instalada [MW]	Ano de entrada em funcionamento
Cogeração Amorim	Aveiro	1,1	2004
Cogeração Caima	Santarém	9	2001
Cogeração Celbi	Coimbra	70	1987
Cogeração Celtejo	Castelo Branco	30	1992
Cogeração da Figueira da Foz (Lavos)	Coimbra	95	2004
Cogeração de Cacia	Aveiro	35,1	2005
Cogeração de Setúbal	Setúbal	53,9	2004
Cogeração EUROPA&C Energia Viana	Viana do Castelo	38,8	2002
Cogeração SIAF	Viseu	4	1996
Costa Ibérica	Viseu	0,3	2011
Termoelétrica Centroliva	Castelo Branco	6	1998
Termoelétrica da Figueira da Foz	Coimbra	34,3	2009
Termoelétrica da PALSER	Castelo Branco	3	2010
Termoelétrica de Belmonte	Viseu	2	2010
Termoelétrica de Constância	Santarém	13,7	2009
Termoelétrica de Mortágua	Viseu	9	1999
Termoelétrica de Ródão	Castelo Branco	13	2007
Termoelétrica de Cacia	Aveiro	12,5	2009
Termoelétrica de Setúbal	Setúbal	12,5	2009
Termoelétrica Terras de Sta. Maria	Aveiro	10	2008

A estas centrais a biomassa corresponde um determinado consumo anual de biomassa. O Centro de Biomassa para a Energia (Roberto, 2013) estimou esse consumo e prevê uma evolução rápida até 2020 (cf. Tabela 8).

Tabela 8 – Consumo de biomassa em vários sectores (Adaptado de Roberto, 2013).

Sectores de consumo	2008 (ton/ano)	2012 (ton/ano)	2020 (ton/ano)
Centrais dedicadas	115 000	1 208 000	3 055 000
Centrais de cogeração e outras unidades industriais	801 000	831 000	851 000
Produção de <i>Pellets</i>	Não avaliado	700 000	1 000 000
Total	916 000	2 040 000	4 906 000

Apesar deste forte crescimento, a utilização da biomassa em Portugal tem pela frente uma série de desafios, nomeadamente no que diz respeito à preservação e gestão dos recursos florestais e à dinamização deste setor. Em primeiro lugar está o facto de, em Portugal, o território estar extremamente dividido em pequenas propriedades, sendo o tamanho médio de uma propriedade florestal de 7,5 hectares e existindo em 2001 mais de 409 mil proprietários privados (Pereira, 2001). Por outro lado, uma pequeníssima percentagem destas propriedades é na verdade gerida, encontrando-se ao abandono, gerando uma rentabilidade muito baixa ou nula. Para além disso, a crise que o país atravessa tem tornado ainda mais difícil motivar o proprietário para a limpeza e gestão concertada da sua propriedade.

Para evitar que os consumos energéticos de biomassa em Portugal se tornem a médio prazo insustentáveis, o CBE (Roberto, 2013) propõe um conjunto de medidas que devem ser seguidas para garantir a sustentabilidade dos recursos bioenergéticos:

- Promover uma gestão mais eficaz da floresta (aumento da produtividade).
- Aumento da área florestal.
- Promover a certificação florestal.
- Agilização de instrumentos de apoio ao sector.
- Fomentar a implementação de culturas energéticas florestais.

Nos últimos anos deram-se já alguns passos neste sentido, procurando valorizar as biomassas de origem nacional. O país integrou projetos como o BiomaSUD (FEDER, 2013) cujo principal objetivo era implementar um sistema de rastreabilidade dos recursos bioenergéticos e a criação de um selo de qualidade que atestasse a sustentabilidade e encorajasse a eficiência dos processos a montante do consumo, referentes ao mercado da região SUDOE (Espanha, Sul de França e Portugal). O selo de qualidade BiomaSUD tem requisitos de qualidade baseados na análise a biomassas típicas desta região e também critérios mínimos de sustentabilidade que devem ser aplicáveis em toda a cadeia de valor, aplicando-se essencialmente a biocombustíveis sólidos para uso não-industrial em pequenas e médias caldeiras e estufas ou em grandes instalações (e.g aquecimentos coletivos em cidade).

Atualmente decorrem ainda outros projetos, dos quais interessa destacar o BiomAshTech (FCT), do qual é dependente esta dissertação, e cujo principal objetivo é a caracterização de biomassas e resíduos biogénicos de origem nacional, nomeadamente no que diz respeito aos problemas operacionais relacionados com a produção de cinzas problemáticas, que serão discutidos em pormenor nos capítulos que se seguem.

4.3 Biomassas em estudo nesta dissertação: Resíduos de amêndoa e de azeitona

O projeto *BiomAshTech*, de que depende esta dissertação, pretende levar a cabo o estudo de diferentes tipos de biomassas características de Portugal. Esta dissertação foca-se no estudo de 2 conjuntos de biomassas de origem frutícola, importantes por serem produzidas na indústria de transformação alimentar nacional. As biomassas são:

- **BAT2 – Mistura de casca e miolo de amêndoa (≈70% casca + 30% miolo de amêndoa).** Obtida numa indústria de produção de amêndoa. De acordo com a Norma ISO 17225-1 a BAT2 pertence à Categoria 3, correspondente a “Biomassa de fruto”, subclasse 3.1.4, “Misturas”.
- **BAT2A – Casca de amêndoa.** Casca separada a partir da BAT2. De acordo com a Norma ISO 17225-1 a BAT2A pertence à Categoria 3, correspondente a “Biomassa de fruto”, subclasse 3.1.3.2, “Castanhas, nozes, amêndoas e bolotas - Casca”.
- **BAT3 – Mistura de bagaço e caroço de azeitona.** Obtido numa indústria de produção de azeite. De acordo com a Norma ISO 17225-1 a BAT3 pertence à Categoria 3, correspondente a “Biomassa de fruto”, subclasse 3.2.2.4, “Resíduos de fruta quimicamente tratados – Bagaço de azeitona extratado”.
- **BAT4 – Caroço de azeitona.** Obtido numa indústria de produção de azeite por descaroçamento do bagaço. De acordo com a Norma ISO 17225-1 a BAT4 pertence à Categoria 3, correspondente a “Biomassa de fruto”, subclasse 3.1.2.3, “Frutos com caroço - Caroço”.

Tanto a Oliveira como a Amendoeira têm uma presença destacada no território português. A oliveira encontra-se distribuída por quase todo o território nacional, com destaque para as zonas do Alentejo e Ribatejo. A Amendoeira encontra-se essencialmente nas regiões do Algarve, Trás-os-Montes e Douro. É também em Portugal que se localizam o maior amendoal da europa (323 hectares em Aljustrel) (website [15]) e o maior olival do mundo (5200 hectares em Ferreira do Alentejo) (website [16]).

No total estima-se que as indústrias transformadoras de processamento da azeitona portuguesa possam ultrapassar as 288 500 toneladas/ano (estimativa para 2011, ver capítulo 4.3.2) e que a indústria de processamento de amêndoa produza entre 2512 e 5384 toneladas/ano (estimativa para 2012, ver capítulo 4.3.1), números que demonstram a importância do aproveitamento dos resíduos destas atividades.

4.3.1 A amêndoa e a sua casca

A amêndoa é o fruto da *Prunus dulcis*, mais conhecida como Amendoeira, uma árvore de folha caduca da família *Rosaceae*. A árvore tem um porte relativamente pequeno atingindo entre 4 a 10 metros de

altura, com troncos a rondar os 30 cm de diâmetro. O seu fruto é constituído por uma drupa de cor branca revestida com pele fina envolvida por uma casca dura, mais interior, e uma pele aveludada verde (tegumento), mais exterior. Na indústria agroalimentar as duas partes mais exteriores são separadas, valorizando-se somente a drupa, comumente conhecida por amêndoa. Este é um fruto fortemente oleaginoso contendo 36 a 66% (bs) de óleo (Labavitch, 2001). A casca dura que envolve a amêndoa é um material lignocelulósico que representa tipicamente entre 35 a 75% da massa global do fruto antes da sua separação por via mecânica (Elleuch *et al.*, 2013).

Elleuch *et al.*, (2013) estimam que a produção anual de casca de amêndoa seja entre 0,68 e as 1,47 milhões de toneladas em todo o mundo. Segundo os dados do INE (2013), em 2012, Portugal possuía cerca de 27 191 hectares de amendoal e uma produção de mais de 7 178 toneladas de amêndoa. Assim, os resíduos só da casca de amêndoa em Portugal podem representar entre 2512 e 5384 toneladas/ano.

A Norma ISO 17225-1, o Manual do Selo BiomaSUD (2013) e vários autores na bibliografia (cf. Tabela 9 e Tabela 10) apresentam intervalos de valores característicos para poder calorífico, composição elementar e elementos maioritários da casca de amêndoa (Categoria 3.1.3.2 da ISO 17225-1). Não se encontraram quaisquer valores para misturas semelhantes à BAT2, de casca e miolo de amêndoa, nas normas e na literatura consultada, embora esta mistura seja utilizada para valorização energética.

Foram adicionados à Tabela 9, um conjunto de parâmetros limitantes para certificação “A1”, do Selo ENplus de *pellets* de biomassa lenhosa. O ENplus é um esquema de certificação de qualidade de biocombustíveis sólidos, implementado desde 2011 na Europa, e que funciona como uma das mais importantes ferramentas de análise e certificação que muitos países exigem para permitir a utilização de biomassas lenhosas, sob forma de pellet (ENplus - *Handbook for the certification of wood pellets for heating purposes*, 2013) em instalações não industriais. O ENplus resulta de um esforço colaborativo entre um conjunto de países europeus e funciona sobre a égide da AEBIOM (*European Biomass Association*), tendo sido desenvolvido no âmbito do Projeto *Pellcert*. O esquema de certificação ENplus baseia-se na Norma EN 14961-2 e está atualmente a servir de referência na elaboração do novo *standard* ISO 17225-2, a ser lançado num futuro próximo. De salientar que a ENplus não apresenta valores limitantes para elementos maioritários, não sendo possível efetuar uma comparação com os dados obtidos na literatura para biomassas semelhantes às que serão analisadas nesta dissertação.

Foram ainda introduzidos na Tabela 9 as especificações do esquema de certificação de qualidade BiomaSUD, referentes à casca de amêndoa (classe de qualidade A e B), para uso não-industrial, de acordo com os estudos realizados no projeto BiomaSUD. De salientar que também o BiomaSUD não apresenta valores limitantes para elementos maioritários.

Torna-se interessante uma análise comparativa das biomassas em estudo com os parâmetros de *pellets* de madeira de muito boa qualidade (classe A1 da ENplus) e biocombustíveis sólidos de origem residual, para uso não-industrial (classes A e B do BiomaSUD), por forma a verificar quais os parâmetros que apresentam maiores diferenças entre biomassas de qualidade certificada e uma biomassa residual de frutos semelhante às que serão estudadas nesta dissertação. Deve frisar-se que os selos de qualidade aqui referidos aplicam-se essencialmente a biocombustíveis sólidos de uso não-industrial que são tipicamente utilizados em aplicações de pequena e média dimensão, isto é, são considerados combustíveis de elevada qualidade. Esta situação pode justificar a não fixação de parâmetros limitantes de outros compostos maioritários (e.g. Na e K) que poderiam eventualmente ter uma relevância maior em combustíveis de menor qualidade.

Tabela 9 – Composição elementar e Poder Calorífico da casca de amêndoa (Adaptado da Norma ISO 17225-1; Manual do selo de qualidade BiomaSUD, 2013; Jenkins, 1998; Elleuch, 2013; Handbook for certification of wood pellets ENplus, 2013).

Parâmetro	Casca de Amêndoa Jenkins (1998)	Casca de Amêndoa Elleuch (2013)	Casca de Amêndoa Categoria 3.1.3.2 da ISO 17225-1	Casca de Amêndoa (classes A e B) Manual BiomaSUD (2013)		Parâmetros limitantes para certificação (ENplus, 2013)
				Classe A	Classe B	
Poder Calorífico Superior [MJ/kg]	19,5 (bs)	18,0 (bh)	19,0-20,0 (bs)	≥15,0 (bh)	≥14,2 (bh)	nq
Poder Calorífico Inferior [MJ/kg]	nq	nq	17,5-19,0 (bs)	nq	nq	16,5 ≤ PCI ≤ 19,0 (bh)
Cinza [%] (bs)	3,3	nq	0,9-3,0	≤1,6	≤3,2	≤0,7
C [%] (bs)	49,3	45,6	44,0-50,0	nq	nq	nq
H [%] (bs)	6,0	6,2	5,0-6,0	nq	nq	nq
O [%] (bs)	40,6	45,4	40,0-45,0	nq	nq	nq
N [%] (bs)	0,8	<0,5	0,1-1,2	≤0,6	≤1,2	≤0,3
S [%] (bs)	0,04	<0,05	0,04-0,22	≤0,03	≤0,06	≤0,03
Cl [%] (bs)	0,01	nq	0,004-0,09	≤0,03	≤0,06	≤0,02
Fusão de cinzas	nq	nq	nq	TD ≥ 750°C	TD ≥ 725°C	TD ≥ 1200°C
				TF ≥ 1400°C	TF ≥ 1400°C	

Tabela 10 – Elementos maioritários da casca de amêndoa (Adaptado da Norma ISO 17225-1).

Elementos maioritários (bs)	Casca de Amêndoa Categoria 3.1.3.2 da ISO 17225-1
Al [mg/kg]	65
Ca [mg/kg]	300-1200
Fe [mg/kg]	58-66
K [mg/kg]	1500-1750
Mg [mg/kg]	175-300
Mn [mg/kg]	3-12
Na [mg/kg]	62-73
P [mg/kg]	79-82
Si [mg/kg]	580-4200

No que diz respeito às amostras em estudo verificou-se que a amostra de casca/miolo de amêndoa (BAT2) apresentava cerca de 70% (massa) de casca da amêndoa, sendo os restantes 30% constituídos

por miolo de amêndoa. Esta mistura resulta de processos industriais de separação da casca-amêndoa ineficientes e que não possibilitam a recuperação total da amêndoa ou da separação de amêndoa de má qualidade do processo produtivo. Na Figura 13 apresenta-se a imagem correspondente à mistura de casca de amêndoa e amêndoa em análise nesta dissertação.



Figura 13 – Mistura industrial de amêndoa/casca (BAT2).

A amostra de casca de amêndoa (BAT2A) resulta da mistura industrial recebida, mas foi manualmente separada de forma a poder estudar-se uma amostra constituída por 100% de casca. Na Figura 14 apresenta-se a imagem correspondente à amostra de casca de amêndoa em análise nesta dissertação.



Figura 14 – Casca de amêndoa (BAT2A).

A casca de amêndoa é uma biomassa residual cujo estudo, enquanto combustível, pode ser relevante, não só porque se encontra bastante disponível como resíduo da agro-indústria, mas também porque a sua utilização segura enquanto combustível parece apresentar uma série de desafios. Esta situação fica patente quando se efetua a comparação entre os parâmetros limitantes da certificação ENplus (*Handbook for the certification of wood pellets for heating purposes*, 2013) e do BiomaSUD (Manual do Selo de Qualidade para biocombustíveis sólidos de uso doméstico, 2013) e os parâmetros destas biomassas, disponíveis na literatura. De facto, verifica-se que a casca de amêndoa pode potencialmente ultrapassar parâmetros limitantes como, por exemplo, a concentração de cinza, de N, S e Cl. A verificar-se, esta situação demonstra que o uso desta biomassa enquanto combustível pode

conduzir a problemas associados a esses parâmetros, nomeadamente uma maior produção de cinzas e produção de compostos gasosos contendo N, S e Cl. Estas são algumas das razões que justificam o estudo mais aprofundado desta biomassa, que será realizado mais à frente nesta dissertação.

4.3.2 O bagaço e o caroço de azeitona

Tanto o bagaço como o caroço da azeitona são o resultado do processamento da azeitona, o fruto da *Olea europaea L.*, conhecida por Oliveira. A árvore caracteriza-se pelo seu aspeto atarracado, normalmente não ultrapassando os 15 metros de altura, e um diâmetro muito variável (até 10 metros). O fruto desta árvore é a azeitona, um fruto com caroço que se encontra revestido por uma polpa mole de cor verde ou preta violácea. Pesa entre 1,5 a 2g e a polpa constitui entre 70 a 88% do fruto (Siddiq, 2012).

O caroço da azeitona representa uma fração importante da massa total de uma azeitona (usualmente entre 20 a 25% do total) e normalmente é separado juntamente com o bagaço, do qual faz parte numa primeira fase, podendo posteriormente ser separado por via mecânica (Aires, 2007). O bagaço de azeitona é uma mistura industrial que contém a maior parte da película e polpa, podendo incluir quantidades variáveis de caroço e um teor muito elevado de humidade. Os bagaços de azeitona podem diferir muito na sua composição, dependendo dos sistemas de extração mecânica do azeite utilizados. Distinguem-se usualmente 3 tipos de bagaço de azeitona (Freitas, 2007):

- Bagaço bruto (virgem) – resíduo da primeira extração de azeite, com teores elevados de água (24%) e de azeite (9%);
- Bagaço extratado (esgotado) – resíduo obtido depois de extraído o óleo de bagaço de azeitona;
- Bagaço descarçado – resulta da separação parcial do caroço da polpa, por via mecânica.

Segundo a Food and Agriculture Organization, em 2011, foram recolhidas um total de 19 845 300 toneladas de azeitona em todo o mundo, em mais de 9,6 milhões de hectares de área cultivada (FAOSTAT, website [17]). No mesmo ano, Portugal posicionava-se como o décimo maior produtor mundial de azeitona, com uma produção que atingiu as 443 800 toneladas numa área de 343 200 hectares. Não existem atualmente dados concretos disponíveis sobre a produção de bagaço ou de caroço de azeitona em Portugal, apenas algumas estimativas. Segundo Aires (2007) é plausível assumir que, em média, nas explorações portuguesas na campanha de 2003/2004, perto de 65% da massa total de azeitona recolhida foi transformada em bagaço.

Assumindo que os sistemas de extração de azeite não sofreram grandes alterações nos últimos anos (desde 2003/2004), pode estimar-se que o valor médio do rácio azeitona/bagaço se manteve (65%). Assumindo esta condição e conhecendo os valores de produção da campanha de 2010/2011 (443 800

toneladas) pode estimar-se a produção de bagaço correspondente. Em 2011 este valor aproxima-se das 288 500 toneladas e entre 88 760 e 110 950 toneladas (20-25% da massa inicial de azeitona) deverão corresponder a caroço.

Na Tabela 11 apresentam-se valores característicos do poder calorífico e da análise elementar do bagaço de azeitona e caroço de azeitona, de acordo com o Selo de qualidade BiomaSUD (2013) e de um conjunto de diferentes autores.

Tabela 11 – Composição elementar e Poder Calorífico de bagaço extratado e caroço de azeitona (Adaptado de Miranda *et al.*, 2006; Manual do selo de qualidade BiomaSUD, 2013; Freitas, 2007; Sensoz *et al.*, 2005; Handbook for certification of wood pellets, ENplus, 2013).

Parâmetro	Bagaço de azeitona (Miranda <i>et al.</i> , 2006)	Bagaço de azeitona (Sensoz <i>et al.</i> , 2005)	Bagaço de azeitona (Freitas, 2007)	Caroço de azeitona (Mata-Sanchés <i>et al.</i> , 2014)	Caroço de azeitona (Miranda <i>et al.</i> , 2006)	Caroço de azeitona (classes A e B) (Manual BiomaSUD, 2013)		Parâmetros limitantes para certificação A1 (ENplus, 2013)
						Classe A	Classe B	Classe A1
Poder Calorífico Superior [MJ/kg]	22,4 (bs)	20,0 (bs)	18,8 (bs)	20,5 (bs)	20,6 (bs)	≥15,1 (bh)	≥16,0 (bh)	nq
Poder Calorífico Inferior [MJ/kg]	20,6 (bs)	nq	17,8 (bs)	19,2 (bs)	18,9 (bs)	nq	nq	16,5 ≤ PCI ≤ 19,0 (bh)
Cinza [%] (bs)	4,3	4,4	4,6 (bh)	0,8	0,6	≤1,3	≤2,6	≤0,7
C [%] (bs)	54,9	53,4	50,5 (bh)	51,2	52,3	nq	nq	nq
H [%] (bs)	8,2	7,5	5,9 (bh)	5,9	7,5	nq	nq	nq
O [%] (bs)	34,4	37,4	42,6 (bh)	41,9	40,1	nq	nq	nq
N [%] (bs)	1,4-2,7	1,7	0,9 (bh)	0,2	0,8-1,6	≤0,4	≤0,8	≤0,3
S [%] (bs)	0,0-0,5	nq	0,1 (bh)	0,02	0,0-0,5	≤0,03	≤0,06	≤0,03
Cl [%] (bs)	0,1-0,4	nq	-	0,03	0,1-0,4	≤0,04	≤0,08	≤0,02
Fusão de cinzas	nq	nq	nq	nq	nq	TD ≥ 750°C	TD ≥ 750°C	TD ≥ 1200°C
						TF ≥ 1375°C	TF ≥ 1300°C	

A Norma ISO 17225-1 apresenta alguns valores característicos de composição em elementos maioritários do bagaço extratado e caroço de azeitona (Categoria 3.2.2.4 e 3.2.1.2). Na Tabela 12 apresentam-se esses valores.

Tabela 12 – Composição em elementos maioritários de bagaço extratado e caroço de azeitona (Norma ISO 17225-1).

Elementos maioritários (bs)	Bagaço extratado Categoria 3.2.2.4 da ISO 17225-1	Caroço de azeitona Categoria 3.2.1.2 da ISO 17225-1
Al [mg/kg]	2700	551
Ca [mg/kg]	17200	968
Fe [mg/kg]	1900	391
K [mg/kg]	17500	6950
Mg [mg/kg]	4000	316
Mn [mg/kg]	17-44	12
Na [mg/kg]	250-450	120
P [mg/kg]	30-1750	590
Si [mg/kg]	20-11850	9-3500

As amostras de bagaço/carço de azeitona (BAT3) e de carço de azeitona (BAT4) não foram sujeitas a qualquer separação em laboratório. Na Figura 15 apresenta-se a imagem correspondente à amostra de bagaço/carço de azeitona.



Figura 15 – Mistura industrial de Bagaço/Carço de azeitona (BAT3).

Na Figura 16, apresenta-se a imagem correspondente à amostra de carço de azeitona.



Figura 16 – Carço de azeitona (BAT4).

Tanto o bagaço de azeitona, como o carço de azeitona, são biomassas residuais com uma enorme disponibilidade no nosso país devido à forte dinâmica do sector agroindustrial ligado à produção de azeite. A enorme quantidade de resíduos produzidos no país justificaria, só por si, um estudo aprofundado destas biomassas, com o intuito de encontrar melhores formas de as aproveitar. Para além da enorme disponibilidade, estas biomassas aparentam apresentar algumas características que podem tornar o seu aproveitamento energético problemático. De facto, também neste caso se verifica que, tanto o bagaço, como o carço de azeitona, podem ultrapassar alguns dos parâmetros limitantes da certificação ENplus (*Handbook for the certification of wood pellets for heating purposes*, 2013) e do BiomaSUD (Manual do Selo de Qualidade para biocombustíveis sólidos de uso doméstico, 2013), nomeadamente a concentração de cinza e de N, S e Cl, situação que pode ser indicadora de alguns problemas durante a sua utilização. Assim, justifica-se um estudo mais aprofundado, que será realizado mais à frente nesta dissertação.

5. Cinzas de biomassa

As cinzas de biomassa constituem o principal resíduo remanescente da combustão. Durante a combustão, o aumento da temperatura em presença de O_2 leva à perda da maior parte do material orgânico e água, e o material sobrando constitui a cinza. A cinza é constituída por misturas complexas de material orgânico e inorgânico de composição muito variável, dependente do tipo de biomassa e do sistema de combustão usado. As cinzas de biomassa são maioritariamente constituídas por material inorgânico não cristalino (amorfo), cristalino (mineral) e, em menores concentrações, por material orgânico como carbonizados (*char*) e outros compostos orgânicos. Pode eventualmente apresentar humidade ou fases condensadas, nomeadamente nas inclusões e pequenos poros da matéria orgânica e inorgânica. Os tamanhos das partículas de cinza de biomassa são muito variáveis e estão compreendidos em intervalos que vão deste os 10-50 nm até mais de 1-2 mm (Vassilev *et al.*, 2012).

5.1 Composição química das cinzas de biomassa

A biomassa possui um conjunto de elementos inorgânicos que resultam da sua incorporação enquanto nutrientes essenciais para as suas funções biológicas ou como resultado de contaminações provenientes do meio ambiente a que estão expostas (contaminação externa). Os constituintes inorgânicos mais comuns são: Ca, K, Si, Mg, Al, Fe, P, Na, S, Mn, Ti, Cl e N. Estes podem encontrar-se associados às fases orgânicas da biomassa em ligação covalente, ou como sais solúveis em água e iões de troca iónica. Podem ainda ter origem em minerais estranhos à biomassa como areias, solo e fragmentos de rocha (Zevenhoven, 2001; Kumar, 2007).

A constituição destas cinzas depende da gama de temperaturas a que decorre a combustão. De facto, as cinzas de um mesmo material, resultantes de uma combustão a 500°C ou a 1500°C, podem registar perdas entre 7% e 59% da sua massa a 500°C devido à descarbonatação e volatilização de alguns compostos para fase gasosa (Vassilev *et al.*, 2012).

Usualmente a composição de cinzas de combustão apresenta-se sob forma de óxidos. Os óxidos mais comuns nas cinzas de biomassa são: $SiO_2 > CaO > K_2O > P_2O_5 > Al_2O_3 > MgO > Fe_2O_3 > SO_3 > Na_2O > MnO > TiO_2$ (Vassilev *et al.*, 2012).

Van Loo & Koppejan (2008) quantificaram os elementos maioritários e minoritários encontrados nas cinzas de algumas biomassas. Esses valores apresentam-se na Tabela 13 e na Tabela 14.

Tabela 13 – Elementos maioritários formadores de cinza (Adaptado Van Loo & Koppejan, 2008).

Elementos presentes na biomassa [mg/kg] (bs)	Aparas de madeira de abeto, faia, choupo, salgueiro	Casca de árvore (coníferas)	Palha de centeio e trigo	Miscanthus	Bagaço de azeitona
Si	440-2900	2000-11000	4200-27000	6800-12000	80-1800
Ca	2900-7000	7700-18000	440-7000	1400-2800	1500-3400
Mg	310-800	960-2400	100-3200	1100-1200	320-710
K	910-1500	1500-3600	320-21000	6000-8900	7500-16000
Na	20-110	71-530	56-4800	19-78	74-440
P	97-340	380-670	110-2900	2200-3400	560-1200
Fe	64-340	280-1200	42-860	37-150	200-4300
Al	79-580	330-1500	11-810	42-93	74-770
Mn	63-900	430-1300	14-44	27-31	9-49

Tabela 14 – Elementos minoritários formadores de cinza (Adaptado Van Loo & Koppejan, 2008)

Elementos presentes na biomassa [mg/kg] (bs)	Aparas de madeira de abeto, faia, choupo, salgueiro	Casca de árvore (coníferas)	Palha de centeio e trigo	Miscanthus	Bagaço de azeitona
Cu	0,3-4,1	1,5-8,0	1,1-4,2	2,6-3,9	-
Zn	7-90	90-200	11-57	10-25	6-15
Co	0,1-0,7	0,7-2,0	0,4	0,3-0,5	-
Mo	0,8-1,5	0,1-5,0	0,9-1,1	0,5-1,5	-
As	0-1,5	0,2-5,0	1,6	0,6	-
Ni	1,7-11	1,6-13	0,7-2,1	0,7-1,5	-
Cr	1,6-17	1,6-14	1,1-4,1	0,4-2,5	-
Pb	0,3-2,7	0,9-4,4	0,1-3	0,2-0,7	-
Cd	0,06-0,4	0,2-0,9	0,03-0,22	0,04-0,1	-
V	0,6-1,4	0,6-5	0,2-3	0,7	-
Hg	0,01-0,17	0,01-0,17	0,01	0-0,02	-

Vassilev *et al.*, (2012) realizaram a análise de um conjunto alargado de cinzas de biomassa e identificaram 229 diferentes tipos de minerais e fases sólidas. Desta análise conclui-se que as espécies minerais em maior quantidade nas cinzas de biomassa são: silicatos, óxidos e hidróxidos, sulfatos, fosfatos, carbonatos e cloretos. As fases mais comuns nas cinzas de biomassa estão identificadas na Tabela 15.

Tabela 15 – Fases mais comuns em cinzas de biomassa (Vassilev *et al.*, 2013).

Material vitrificado	-	Cal	CaO	Silicato de Cálcio e Potássio	K ₂ CaSiO ₄
Resíduo Carbonoso	-	Periclase	MgO	Ankerite	Ca(Fe,Mg,Mn)(CO ₃) ₂
Quartzo	SiO ₂	Hematite	Fe ₂ O ₃	Gesso	CaSO ₄ ·2H ₂ O
Cristobalite	SiO ₂	Portlandite	Ca(OH) ₂	Siderite	FeCO ₃
Tridimite	SiO ₂	Apatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,Cl,OH)	Silicato de Sódio	Na ₂ SiO ₃
Calcite	CaCO ₃	Larnite	Ca ₂ SiO ₄	Merwinite	Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂
Silvite	KCl	Fosfato de Cálcio	Ca ₃ O ₈ P ₂	Glaserite	K ₃ Na(SO ₄) ₂
Leucite	K[AlSi ₂ O ₆]	Fairchildite	K ₂ Ca(CO ₃) ₂	Guibsite	Ca[SO ₄] 2H ₂ O
Plagioclase cálcica	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Carbonato de Potássio	K ₂ CO ₃	Piroxenas	Ca(Si,Al) ₂ O ₆
Arcanite	K ₂ SO ₄	Feldspato de Potássio	KAlSi ₃ O ₈	Olivinas	(Mg,Fe) ₂ SiO ₄
Anidrite	CaSO ₄	Halite	NaCl		

5.2 Tipos e categorias de cinzas de biomassa

5.2.1 Tipos de cinza de biomassa

Existem diferenças entre as cinzas formadas na zona da base da caldeira e na zona superior ou a jusante da câmara de combustão (Lind *et al.*, 2000). É usual distinguirem-se dois tipos:

- **Cinzas de fundo:** Estes tipos de cinzas encontram-se junto ao leito (no caso do LF, misturadas com o material inerte inicial) ou nas zonas mais baixas da grelha, constituindo a fração de partículas de cinza de dimensões mais grosseiras. A sua formação ocorre por acumulação, adesão e mistura das cinzas sobre as partículas do leito e em menor grau por adsorção de compostos da fase gasosa (Lind *et al.*, 2000).
- **Cinzas volantes:** Estes tipo de cinzas apresentam tipicamente uma granulometria mais fina, sendo normalmente separadas da fase gasosa por sistemas de extração a jusante da câmara de combustão, como sistemas de despoeiramento, ciclones, filtros de mangas, precipitadores electrostáticos, ou em fases aquosas se existirem *scrubbers*. As cinzas volantes também se depositam ao longo do sistema de combustão, na zona dos permutadores e recuperadores de calor. Uma pequena fração de cinzas mais finas pode ser emitida pelas chaminés por escapar ao sistema de despoeiramento de partículas. A sua formação ocorre por volatilização e subsequente nucleação ou condensação à superfície de outras partículas, ou ainda por fragmentação e transporte do material do leito ou proveniente do consumo dos carbonizados (Lind *et al.*, 2000). A Figura 17 ilustra o mecanismo de formação de cinzas.

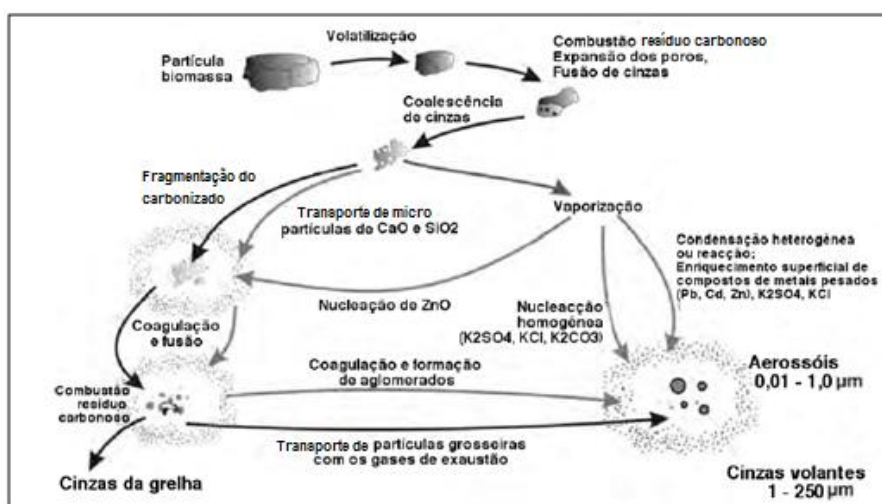


Figura 17- Formação de cinzas no decorrer da combustão (adaptado de Obernberger, 2010).

5.2.2 Categorias de cinzas de biomassa

As cinzas de biomassa são classificadas de diferentes formas na literatura, consoante o autor e a terminologia adotada. Uma forma comum de as organizar é por categorias de acidez, que depende da sua composição. Vassilev *et al.*, (2013) identifica 4 grupos distintos: “S”, “C”, “K”, “CK”.

Na Figura 18 está ilustrado o diagrama ternário da composição de cinzas, estabelecido por Vassilev, com a classificação de alguns grupos de biomassas e carvões por categorias de acidez. Em função da sua localização no diagrama é possível agrupar cinzas em função das suas características de acidez verificando-se que as que estão próximas partilham características e comportamentos semelhantes.

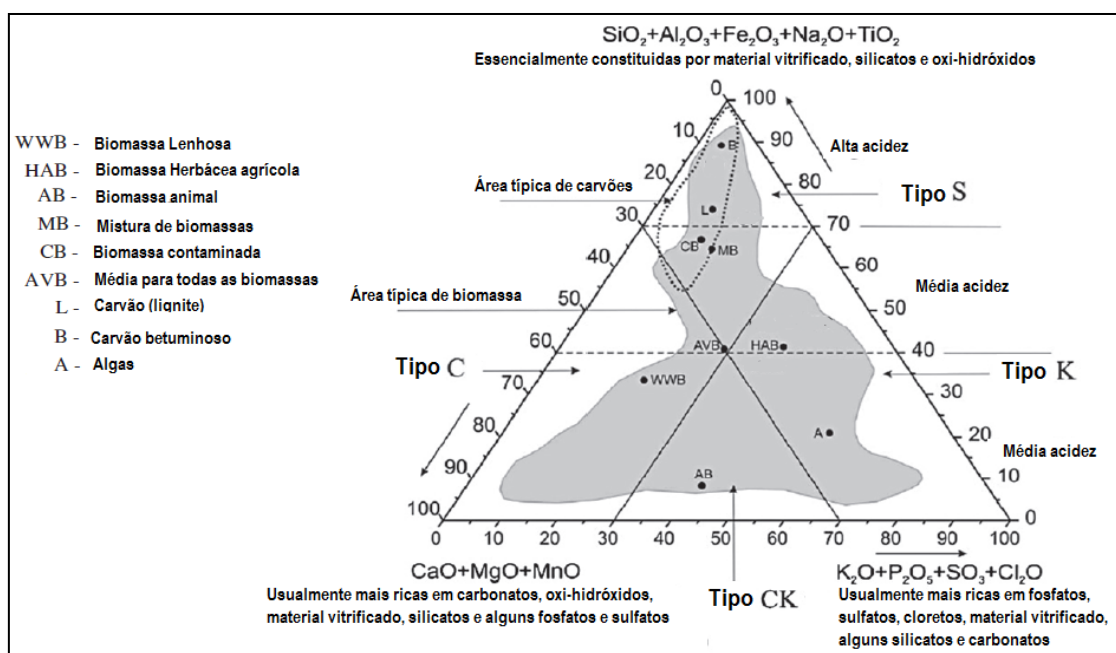


Figura 18- Diagrama ternário de composição de cinza de biomassas e carvões com as categorias de acidez (Adaptado de Vassilev *et al.*, 2013).

Categoria “S” – Este grupo inclui biomassas ricas em Si, Al, Fe, em maiores quantidades que Ca, Mg, P e K. Esta categoria engloba duas subcategorias, a “S-HA” de alta acidez e a “S-MA” de média acidez (Vassilev *et al.*, 2013).

A categoria de alta acidez “S-HA” inclui variedades de biomassa herbácea e outras provenientes da agricultura (e.g. casca de coco, casca e fibra de palma, palha de arroz, casca de arroz, bagaço de cana de açúcar). A categoria de média acidez “S-MA” inclui algumas variedades de biomassa herbácea e outras provenientes da agricultura e fruticultura (e.g. palha de milho, ramos de oliveira, gramíneas).

Categoria “C” – Este grupo de cinzas de biomassas possui proporções variáveis de Ca, Si, K, Mg, Al, Fe, S e P. Esta categoria engloba duas subcategorias, a “C-MA” de média acidez e a “C-LA” de baixa acidez (Vassilev *et al.*, 2013).

A categoria de média acidez “C-MA” inclui essencialmente variedades de biomassa herbácea e outras provenientes da agricultura (e.g. palha de colza, casca de amendoim). A categoria de baixa acidez “C-LA” inclui variedades de biomassa lenhosa (e.g. casca de faia, casca de olmo, casca de eucalipto, casca de pinheiro, resíduos florestais e serração).

Categoria “K” - As cinzas de biomassa incluídas neste grupo possuem usualmente constituições ricas em K, Si, Ca, P, Mg, S, Fe e Na, em proporções variáveis. Esta categoria engloba duas subcategorias, a “K-MA” de média acidez e a “K-LA” de baixa acidez (Vassilev *et al.*, 2013).

A categoria de média acidez “K-MA” é constituída essencialmente por variedades de biomassa herbácea e palhas provenientes da agricultura (e.g. miscanthus, palha de cevada, palha de aveia, palha de trigo, cascas de pistacho). A categoria de baixa acidez “K-LA” inclui algumas variedades de biomassa herbácea e outros resíduos provenientes da agricultura (e.g. casca de amêndoa, casca de avelã, casca de café e bagaço de azeitona).

Categoria “CK” - Este tipo de cinzas de biomassa possuem usualmente constituições ricas em Ca, K, P, Mg, Si e S. Esta categoria é constituída essencialmente por variedades de biomassa herbácea e outras provenientes da agricultura (e.g. bagaço de uva, planta da pimenta e casca de soja). Podem ainda fazer parte desta categoria, mas de forma menos comum, biomassa lenhosa (e.g. madeira de oliveira, pinheiro e salgueiro) e biomassa animal (Vassilev *et al.*, 2013).

5.3 Origem das cinzas e comportamento durante a combustão

5.3.1 Origem da fração inorgânica da cinza

A origem das fases minerais nas cinzas de biomassa é classificada por Vassilev *et al.*, (2012):

- **Origem primária:** Minerais pré-existentes que não sofrem transformações acentuadas durante a combustão. Tipicamente silicatos, oxi-hidróxidos e fosfatos com altas temperaturas de decomposição e pouca tendência para volatilizarem.
- **Origem secundária:** Novas fases formadas durante a combustão com origem tecnogénica devido às altas temperaturas, pressões e à violência dos fenómenos que ocorrem no interior das câmaras de combustão e que alteram os minerais inicialmente presentes. Correspondem a praticamente todas as espécies minerais cristalizadas, material vitrificado e carbonizados.
- **Origem terciária:** Novos minerais ou fases originados no decorrer do arrefecimento, limpeza, transporte e deposição da cinza enquanto resíduo por exposição ao meio. Correspondem maioritariamente a carbonatos e hidróxidos.

5.3.2 Comportamento das frações orgânica e inorgânica da biomassa durante a combustão

As principais transformações físico-químicas dos constituintes da biomassa que ocorrem durante uma combustão até aos 1500°C podem ser resumidas em 6 etapas (adaptado de Vassilev *et al.*, 2012):

- 1) Até 500°C: Combustão e volatilização da matéria orgânica. Formação de compostos intermediários pouco estáveis como nitratos, cloretos, oxi-hidróxidos, carbonatos, sulfatos, fosfatos, silicatos e material inorgânico amorfo.
- 2) Entre 500°C e 700°C: Combustão de material carbonizado (*char*) residual. Continuação da cristalização e formação de compostos secundários como silicatos, oxi-hidróxidos, sulfatos, fosfatos, cloretos, carbonatos e material inorgânico amorfo. Amolecimento inicial de alguns compostos. Possível volatilização de alguns elementos inorgânicos.
- 3) Entre 700°C e 900°C: Continuação da combustão do restante material carbonizado. Continuação da cristalização e formação de compostos secundários como silicatos, oxi-hidróxidos, sulfatos, fosfatos, carbonatos e material inorgânico amorfo. Amolecimento e decomposição de cloretos e outros compostos. Possível formação de material vitrificado (*glass*). Possível volatilização de alguns elementos inorgânicos.
- 4) Entre 900°C e 1100°C: Continuação da cristalização e formação de compostos secundários como silicatos, oxi-hidróxidos, sulfatos, fosfatos, material inorgânico amorfo. Decomposição da maioria dos carbonatos e restantes cloretos. Formação de material vitrificado. Possível volatilização de alguns elementos inorgânicos.
- 5) Entre 1100°C e 1300°C: Continuação da cristalização e formação de silicatos secundários e de material inorgânico amorfo. Continuação do amolecimento e formação de material vitrificado.
- 6) Entre 1300°C e 1500°C: Continuação da cristalização e formação de silicatos secundários e de material inorgânico amorfo. Amolecimento e decomposição de alguns silicatos secundários. Continuação do amolecimento e formação de material vitrificado. Possível volatilização de alguns elementos inorgânicos.

No âmbito desta dissertação interessa focar em detalhe o comportamento das principais frações inorgânicas que dão origem às cinzas de biomassa uma vez que este é um dos parâmetros que mais diferencia as biomassas residuais de biomassas de alta qualidade. Como tal, em seguida foca-se o comportamento de grupos de compostos como os silicatos, óxidos e hidróxidos, fosfatos, sulfatos, carbonatos, cloretos e outros materiais cristalinos e amorfos, tal como descritos nos trabalhos de Vassilev *et al.*, 2013:

Silicatos - A presença de silicatos nas cinzas de biomassa pode dever-se a transformações de compostos de silício existentes na estrutura de algumas plantas ou à incorporação de minerais silicatados estranhos no decorrer do seu crescimento ou processamento, e que se mantêm inalterados no decorrer de uma combustão a temperaturas moderadas, na medida em que alguns silicatos exibem, por norma, altas temperaturas de decomposição/fusibilidade (por vezes superiores a 1100°C).

Os silicatos secundários têm origem nas interações entre a sílica e alguns oxi-hidróxidos que disponibilizam metais após a decomposição, com o aumento da temperatura. Os silicatos secundários podem tornar-se problemáticos quando a sílica reage, por exemplo, com K, Na, Ca e Mg, formando fases que apresentam baixas temperaturas de fusão.

A presença de silicatos com origem terciária nas cinzas pode dever-se à hidratação e hidroxilação de silicatos menos estáveis, quando expostos à humidade, após extração dos sistemas e contacto com o ambiente natural.

Os silicatos mais representativos presentes nas cinzas de biomassa são os minerais de sílica amorfa e opala ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), as plagióclases ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ou $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e os alumino-silicatos como a leucite (KAlSi_2O_6) ou a kalsilite (KAlSiO_4).

Óxidos e hidróxidos - A ocorrência de oxi-hidróxidos metálicos de origem primária nas cinzas de biomassa deve-se à sua presença no solo, sendo incorporados na planta no decorrer do seu crescimento. Assim, alguns oxi-hidróxidos presentes nas cinzas podem encontrar-se inalterados pois possuem temperaturas de decomposição e fusão muito elevadas ($> 1200^\circ\text{C}$).

Os oxi-hidróxidos de origem secundária podem ter origem na decomposição e oxidação do material orgânico, carbonatos, fosfatos, sulfatos, cloretos e nitratos, após o seu amolecimento e recristalização.

Os oxi-hidróxidos de origem terciária podem incluir grupos hidroxilo (OH^-) e moléculas de água (H_2O), que resultam de fenómenos de hidratação, hidroxilação e estabilização de óxidos, que pode ocorrer após a extração dos sistemas de combustão.

As fases mais representativas de oxi-hidróxidos nas cinzas são a cal (CaO), periclase (MgO) e ainda portlandite (Ca(OH)_2) e brucite (Mg(OH)_2).

Fosfatos - A presença de fosfatos de origem primária nas cinzas pode dever-se à sua presença como minerais inalterados que inicialmente estavam presentes no solo e foram incorporados no decorrer do crescimento da planta. Estes podem permanecer inalterados uma vez que as suas temperaturas de decomposição e fusão são relativamente altas ($\pm 1200^\circ\text{C}$).

Os fosfatos de origem secundária são a fração dominante nas cinzas de algumas biomassas. Os fosfatos mais comuns incluem elementos como o Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na e Zn. A presença destes resulta de interações entre o fósforo e os elementos que ficam disponíveis aquando da decomposição da biomassa durante a combustão.

Os fosfatos de origem terciária incluem tipicamente moléculas de água e grupos hidroxilo que resultam da hidratação e hidroxilação de fosfatos pouco estáveis, na presença de humidade, após a sua extração e contacto com o ar ambiente.

Os fosfatos mais representativos nas cinzas são os fosfatos de cálcio, como a apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$) e whitlockite ($\text{Ca}_9(\text{MgFe})(\text{PO}_4)_6\text{PO}_3\text{OH}$), sendo mais características em cinzas de biomassas enriquecidas em fósforo.

Espécies sulfatadas - A presença de sulfatos de origem primária na biomassa deve-se em grande medida à precipitação de minerais em soluções aquosas ricas em enxofre que vão sendo incorporadas nas plantas. Os sulfatos podem permanecer inalterados nas cinzas de biomassa, devido a temperaturas de decomposição e fusão moderadas (700-1000°C).

As espécies sulfatadas de origem secundária podem incluir elementos como o Al, Ca, K, Mg e Na. Estes elementos podem estar inicialmente ligados à matéria orgânica ou carbonatos, mas à medida que se libertam durante a combustão, podem reagir com os gases ácidos SO_x (SO_2 e SO_3), formados a partir da oxidação do S existente nas biomassas, formando sulfatos metálicos.

Os sulfatos de origem terciária resultam da hidratação e hidroxilação de alguns sulfatos pouco estáveis quando em contacto com humidade do ar, durante o arrefecimento após a extração dos sistemas.

As espécies sulfatadas mais representativas nas cinzas de biomassa são os sulfatos de Ca (anidrite, CaSO_4), sulfatos de K (arcanite, K_2SO_4) ou ainda sulfatos mistos de K e Mg ($\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$). Os teores em S na biomassa são geralmente baixos, no entanto, se existir uma forte presença de elementos alcalinos e alcalino-terrosos nas cinzas, existe uma maior tendência para o enxofre se fixar na fase sólida dando origem a sulfatos destes elementos.

Carbonatos - Os carbonatos são uma presença comum nos solos, podendo surgir na biomassa devido à evaporação e precipitação de soluções aquosas ricas em carbonato (CO_3^{2-}) nas plantas. Assim, pode dar-se o caso de surgirem espécies carbonatadas nas cinzas, mesmo apesar das temperaturas de decomposição serem relativamente baixas (800-900°C). Esta situação é, contudo, pouco comum.

Os carbonatos de origem secundária incluem usualmente elementos como Al, Ca, Fe, K, Mg e Na. A origem destas espécies resulta da decomposição e oxidação da matéria orgânica. A esta oxidação pode

seguir-se uma carbonação (ou recarbonação) dos óxidos metálicos, uma vez na presença da atmosfera rica em CO_2 da própria câmara de combustão.

As espécies de origem terciária resultam da transformação que algumas espécies sofrem em contacto com o CO_2 do ar durante o arrefecimento após a extração. Isto pode dever-se ao fenómeno da carbonatação posterior que ocorre por exposição ao CO_2 do ar ambiente (Barker, 1973). Outras espécies carbonatadas de origem terciária podem estar relacionadas com a hidratação e hidroxilação de carbonatos pouco estáveis.

Os carbonatos mais comuns nas cinzas são o CaCO_3 , o $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, o K_2CO_3 e Na_2CO_3 .

Cloretos - Alguns dos cloretos podem subsistir às condições de combustão e apresentarem-se inalterados, apesar das suas temperaturas de decomposição rondarem os 300-800°C e por isso a sua preservação no decorrer da combustão ser pouco comum. A sua ocorrência nas plantas deve-se a fenómenos como a precipitação de soluções aquosas enriquecidas em aniões de cloro (Cl^-).

O surgimento de cloretos secundários nas cinzas deve-se em grande medida à interação com gases de combustão contendo Cl, que reagem com elementos como o K, Na, Cu, Fe, e Zn, dando origem a novos cloretos.

Os cloretos de origem terciária podem surgir por razão da hidratação e hidroxilação de cloretos presentes nas cinzas durante o arrefecimento após extração dos sistemas.

Os cloretos mais representativos são o NaCl e KCl. Sabe-se no entanto que estes cloretos têm baixas temperaturas de volatilização, podendo volatilizar logo acima de 770°C, desaparecendo por completo das cinzas.

Material cristalino e vitrificado amorfo - A formação do material cristalino e vitrificado amorfo nas cinzas de biomassa, ocorre devido à baixa temperatura de fusão de algum material presente nas cinzas de biomassa. Estes processos decorrem num espectro de temperaturas entre 700°C e 1500°C.

A formação do material vitrificado amorfo ocorre quando minerais como a sílica, sulfatos e fosfatos, perdem a água de cristalização e a sua integridade estrutural, tornando-se amorfos. Este fenómeno pode ocorrer entre 300°C e 1100°C.

A presença de material vitrificado é comum em solos de origem vulcânica e pode acumular-se na planta no decorrer do seu crescimento. A presença destes materiais de origem primária, de forma inalterada nas cinzas, pode dever-se às suas altas temperaturas de decomposição e fusão.

O material vitrificado de origem secundária possui um forte conteúdo em elementos como Si, K, Ca e Na. Quando ocorre sinterização ou fusão intensa, podem formar-se grandes aglomerados de cinzas que promovem a aderência de outros minerais primários como areias.

Outras fases inorgânicas - Para além dos compostos anteriormente referidos podem ainda encontrar-se nas cinzas de biomassa algumas fases inorgânicas menos representativas como alguns nitratos, ligas metálicas ou metais puros.

Os nitratos podem ter uma origem tecnogénica e surgirem nas biomassas enquanto fertilizantes dos solos. A sua presença em quantidades significativas é rara, dado o comportamento altamente volátil do azoto durante a combustão e temperaturas de decomposição entre os 300°C e os 700°C (Vassilev *et al*, 2013).

As ligas metálicas ou metais puros são fases inorgânicas prevalentes em biomassas misturadas com madeira tratada, resíduos urbanos ou resíduos industriais e estão normalmente associados a aditivos ou contaminantes provenientes do processamento da biomassa ou degradação dos equipamentos de combustão. Representam usualmente uma ínfima parte da massa total da cinza. Alguns dos elementos mais comuns são: Ag, Au, Cu, Mn, Cr, Fe, Ni, Pt, entre outros. Muitos destes, por possuírem elevadas temperaturas de decomposição e fusão (> 900°C), podem surgir nas cinzas completamente inalterados.

6. Fenómenos problemáticos associados às cinzas de biomassa

Os problemas associados à produção de cinzas de biomassa tem vindo a constituir uma verdadeira preocupação para os promotores, operadores e utilizadores dos projetos de combustão de biomassa. A experiência empírica obtida nos últimos anos em sistemas industriais e domésticos prova que alguns destes problemas podem mesmo pôr em causa a utilização direta de algumas biomassas, provocando a perda de rendimento dos sistemas de combustão e, no caso limite, levar à sua inoperação ou destruição parcial/total. Os principais problemas identificados são: fenómenos de *fouling*, *slagging*, *sintering* e corrosão de alta temperatura.

O *fouling* pode ser descrito como um fenómeno em que o material vai aderindo às superfícies de transferência de calor do sistema de combustão sendo, em grande medida, causado pela condensação de compostos inorgânicos voláteis transportados pelos gases de combustão. O *slagging* designa a produção de cinza amolecida e *slag* devido à presença de compostos com baixas temperaturas de fusão em zonas mais quentes da caldeira, ou seja, as zonas e paredes que estão em contacto direto com a chama. A Figura 19 ilustra uma conceptualização de um sistema de combustão e as zonas onde podem ocorrer estes fenómenos.

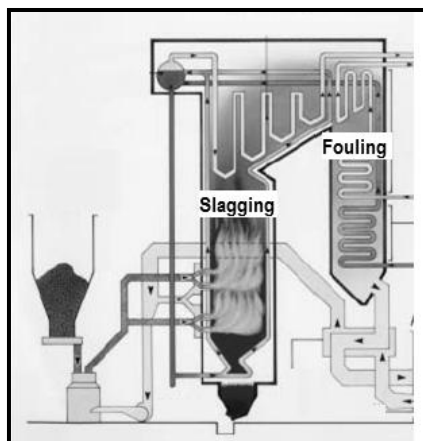


Figura 19 – Zonas onde ocorre *slagging* e *fouling* (adaptado de website [10]).

Em instalações de leito fluidizado, em que o material do leito é geralmente constituído por areia de sílica, pode ocorrer aglomeração das partículas de leito com cinzas que sofreram amolecimento e fusão, em zonas refratárias da caldeira. Esse fenómeno tem o nome de *sintering*, a sinterização do leito.

Alguns compostos libertados para a fase gasosa durante a combustão, e que aderem ou reagem com as superfícies metálicas, podem provocar corrosão de alta temperatura nas tubagens e paredes das câmaras de combustão. Este fenómeno está geralmente associado ao *fouling*.

6.1 Slagging

O *slagging* consiste na formação de depósitos de cinza fundida a altas temperaturas sobre as paredes internas do reator e nos permutadores da caldeira mais próximos da zona de chama, onde a transferência de calor radiante é dominante (Bostrom *et al.*, 2012). Estes depósitos são constituídos por compostos de cinza que foram aquecidos acima das temperaturas de amolecimento e que se agregam progressivamente. São depósitos tendencialmente muito viscosos e resultam usualmente da combustão de biomassas ricas em Si, K, Na e P (Miles *et al.*, 1996).

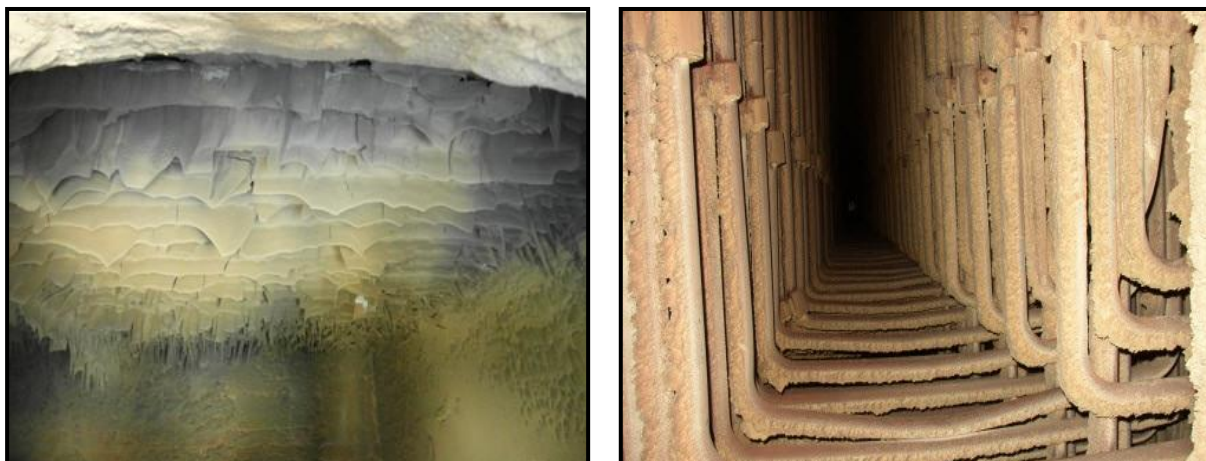
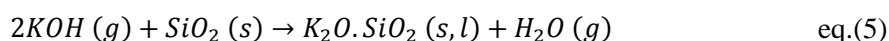
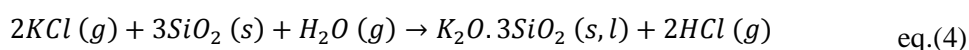
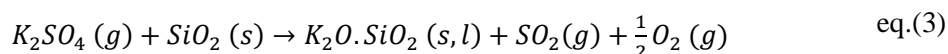


Figura 20 – Exemplo de slagging no teto e paredes (esquerda) e em permutadores de calor (direita) de um reator (website [11] e [12]).

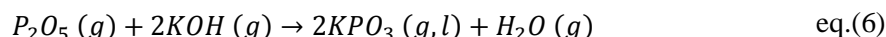
As biomassas de origem herbácea, por exemplo, apresentam usualmente uma forte tendência para a ocorrência de slagging. Esta situação deve-se ao facto de as cinzas de fundo resultantes incluírem metais alcalinos na sua matriz o que leva à formação de compostos com baixas temperaturas de fusão.

A presença de sílica por si só não é uma situação problemática, uma vez que o SiO_2 possui uma temperatura de fusão elevada (acima de 1650°C). No entanto os metais alcalinos têm a capacidade de causar a rutura de ligações da estrutura aniónica da sílica, substituindo as ligações Si-O-Si por ligações Si-O-M , em que M representa um catião de metais alcalinos (como K e Na). Formam-se silicatos de metais alcalinos, cujas temperaturas de fusão são relativamente baixas (menores que 750°C) (Teixeira, 2012; Paulrud, 2004; Baxter *et al.*, 1998; Thy *et al.*, 2000).

Sobressai a importância do K na formação de silicatos de potássio, cujas temperaturas de fusão se encontram entre $600\text{--}980^\circ\text{C}$ (Vassilev *et al.*, 2013). Os principais mecanismos de formação destes silicatos incluem as equações 3, 4 e 5 (Zheng *et al.*, 2007).



Também em biomassas ricas em P e K podem formar-se fosfatos de potássio (equação 6) (Bostrom *et al.*, 2012), cuja temperatura de fusão é relativamente baixa ($\approx 800^\circ\text{C}$) (Vassilev *et al.*, 2013).

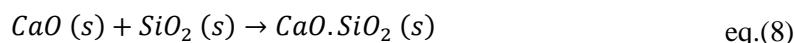


Outros elementos que podem surgir nas cinzas fundidas, mas em menores quantidades, são o Ca, Al, Mg, Mn e Fe. Mas nem todos estes são totalmente indesejados, uma vez que competem com outros elementos ainda mais problemáticos formando compostos com temperaturas de fusão relativamente mais elevada.

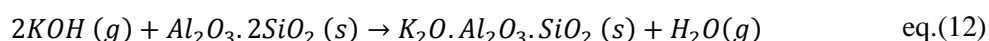
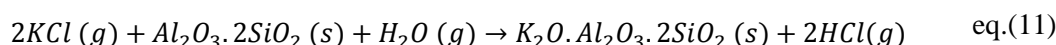
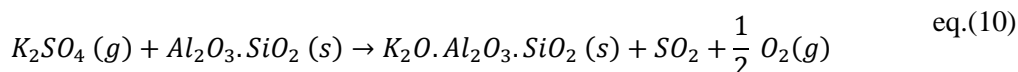
Num estudo de combustão de biomassa em leito fluidizado, verificou-se que a formação de *slag* se revelou bastante sensível à quantidade relativa de K e Ca no combustível (Teixeira, 2012). Se o K estiver presente em muito maior quantidade que o Ca, podem formar-se silicatos de cálcio e potássio (equação 7) (Bostrom *et al.*, 2012), que possuem temperaturas de fusão relativamente baixas ($\approx 850^\circ\text{C}$).



Por outro lado, uma forte presença relativa de Ca (e.g biomassa lenhosa) potencia a formação de silicatos de cálcio com temperaturas moderadas/altas de fusão (equações 8 e 9) (Geyter *et al.*, 2007), reduzindo a formação de depósitos fundidos (comparando por exemplo com biomassa herbácea).



Também o Al, na presença de sílica, pode dar origem a alumino-silicatos. Estes por sua vez podem reagir com sais de potássio, formando alumino-silicatos de potássio (equações 10, 11 e 12), compostos que apresentam temperaturas de fusão relativamente elevadas, diminuindo a presença de compostos fundidos (Teixeira, 2012; Dayton *et al.*, 1999; Glazer, 2007; Zheng *et al.*, 2007).



6.2 Aglomeração/sinterização do leito (*Sintering*)

O fenómeno de aglomeração do leito é específico de sistemas LF, especialmente se o leito for constituído por areia de sílica. Pode ocorrer adesão e aglomeração de partículas que compõem o leito por interação com cinzas que apresentem compostos com baixas temperaturas de fusão. Na composição destes aglomerados é usual uma forte presença de Si, K, Na e Ca (Ohman *et al.*, 2000; Brus *et al.*, 2005).

O processo de *sintering* começa com a acumulação das partículas de cinza no leito, onde se iniciam processos de condensação de espécies alcalinas que aderem às partículas constituintes do leito, provocando a sua adesão (Ohman *et al.*, 2000).



Figura 21 – Exemplo de aglomeração de leito (*sintering*). (Amostra do LNEG).

A aglomeração é favorecida por fatores relacionados com a natureza do leito como o reduzido tamanho das partículas que a compõem, ou ainda a sua matriz silicatada (areia). A aglomeração do leito resulta num conjunto de problemas para os sistemas de combustão como: desfluidização do leito; aumento significativo da temperatura na zona inferior da *freeboard*; estratificação da zona de combustão e respetiva perda de controlo da combustão, com possibilidade de colapso de fluidização do leito (Scala *et al.*, 2008).

A aglomeração das partículas que constituem o leito com as partículas de cinza depende da composição e reações químicas que ocorrem quando estas entram em contacto. Teixeira (2012) cita os trabalhos de Brus *et al.* (2005), Scala *et al.* (2008), Lundholm *et al.* (2005) e Grimm *et al.* (2011) sintetizando três condições que favorecem essa aglomeração:

- 1) Biomassa com elevados teores de Ca e K, mas reduzido teor em Si (composição típica de biomassa lenhosa). Pode ocorrer uma reação entre os compostos de K e as partículas do leito, seguida de um ataque e difusão de Ca em direção ao interior da partícula de areia. Teores elevados de K na biomassa levam a um aumento da formação de silicatos com baixas

temperaturas de fusão. No entanto, se existirem teores elevados de Ca pode ocorrer a formação de silicatos com maior temperatura de fusão, atenuando o fenómeno.

- 2) Biomassa com elevados teores de K e Na, mas reduzido teor em Si. Pode ocorrer um ataque direto por parte dos compostos de K, presentes na fase gasosa ou condensados a alta temperatura, à superfície das partículas de sílica do leito, provocando a sua adesão. A difusão do K a partir da superfície amolecida das partículas de areia dá origem a silicatos de potássio com baixos pontos de fusão que podem provocar a aglomeração do leito.
- 3) Biomassa com elevados teores de K e Si (composição típica de biomassa herbácea). Esta composição favorece a formação de cinzas ricas em silicatos de potássio com baixos pontos de fusão que formam massas fundidas, incorporando areia do leito.

6.3 Fouling

O *fouling* ocorre em zonas e tubagens de transferência de calor da caldeira, onde se verifica arrefecimento e condensação rápida de compostos gasosos, com formação de depósitos sobre essas superfícies. A ocorrência deste fenómeno é mais intensa quando os gases de combustão são ricos em sais alcalinos como sulfatos, carbonatos e cloretos de Na e K. O nível de deposição destes compostos depende de parâmetros como a temperatura e velocidade dos gases de combustão e partículas e a composição do combustível (Eubionet, 2003). É ainda afetado por fatores como a orientação e gradientes de temperatura das tubagens ou ainda a temperatura dos permutadores de calor (Mueller *et al.*, 2005).



Figura 22 – *Fouling* e processo de corrosão de um tubo permutador (website [13]).

Existem 4 fenómenos que contribuem de forma aditiva para o crescimento destes depósitos (Baxter *et al.*, 1996; Eubionet, 2003; Teixeira, 2012):

Impacto por inércia: Refere-se aos impactos que ocorrem entre as partículas de cinza volante e as superfícies de transferência de calor na zona de circulação dos gases de combustão.

Difusão térmica: Refere-se ao transporte de partículas em suspensão no meio gasoso causado pelas diferenças de temperatura dos gases de combustão. As partículas mais quentes apresentam uma energia cinética superior à das partículas em zonas mais frias, criando um gradiente que força a deslocação no sentido quente-frio.

Condensação de compostos vaporizados: Refere-se ao fenómeno de condensação que ocorre quando os gases de combustão encontram uma superfície que se encontra a uma temperatura mais baixa (fenómeno particularmente importante em biomassas ricas em Na e K).

Reações químicas: As reações acontecem ao longo do tempo entre os gases ou depósitos e as superfícies metálicas. Uma das reações mais relevantes é a sulfatação que, como se verá em seguida, interfere na corrosão das superfícies metálicas das caldeiras.

6.4 Corrosão de alta temperatura

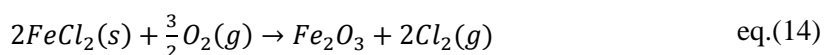
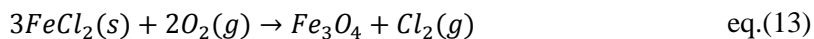
A corrosão que ocorre nos equipamentos de combustão decorre usualmente da queima de combustíveis altamente alcalinos ou que contêm altos teores de cloro na sua composição. A corrosão pode dar-se, por exemplo, por conta do ataque do Cl_2 gasoso sobre as superfícies metálicas contendo ligas de ferro (Fe) e cromo (Cr) que normalmente compõem as paredes e condutas das câmaras de combustão e sistemas extratores (Frandsen, 2004).



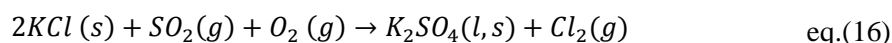
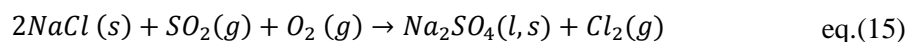
Figura 23 – Exemplo de corrosão de alta temperatura (website [14]).

Este fenómeno pode dar-se por contacto direto das superfícies com o fluxo de gases de combustão ou por contacto com os depósitos de *fouling* anteriormente referidos. O contacto do Cl_2 gasoso com uma superfície metálica que contenha ferro pode levar à formação de FeCl_2 que tem tendência para vaporizar a altas temperaturas. O FeCl_2 é capaz de se difundir mesmo através das camadas formadas pelos depósitos e reage com o oxigénio em excesso proveniente do fluxo de gases de combustão. O Fe

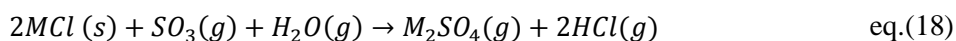
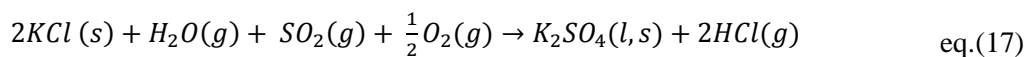
ao reagir com o O_2 forma óxidos de ferro (Fe_3O_4 ou Fe_2O_3) deixando de novo o Cl disponível para atacar a restante superfície metálica, num ciclo conhecido por oxidação-ativa responsável por corrosão severa (Loo & Koppejan, 2008). As reações 13 e 14 são as principais responsáveis pela oxidação-ativa (Riedl *et al.*, 1999).



Os cloretos alcalinos são também fortemente corrosivos porque, após condensarem sobre as superfícies metálicas, tendem a reagir com as espécies provenientes do fluxo de gases, causando a libertação de Cl_2 , de acordo com as equações 15 e 16 (Riedl *et al.*, 1999).

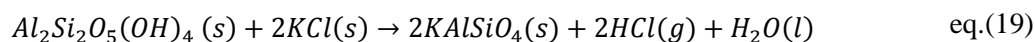


As ligas metálicas funcionam como catalisadores das reações de sulfatação de KCl e NaCl, quando existe S e humidade no sistema. Estas reações consistem na transformação de cloretos alcalinos em sulfatos alcalinos. As reações de sulfatação são provocadas pelo contacto entre SO_2/SO_3 existentes nos gases de combustão e os depósitos de cloretos alcalinos. Esta reação provoca a libertação de HCl gasoso que reage facilmente com a superfície formando cloretos metálicos e consequentemente oxidação/corrosão da superfície metálica (Koppejan & Loo, 2008; Jensen *et al.*, 2004; Frandsen, 2004). As mais importantes equações de sulfatação são a equação (17) e a equação (18) (Kassman, 2012).



(em que M é um metal alcalino, como Na ou K)

Outra reação associada à corrosão é a da libertação de HCl junto da superfície metálica devido à interação entre aluminos-silicatos e KCl (Zheng *et al.*, 2007) expressa na equação (19) (Kassman, 2012).



7. Previsão de fenómenos problemáticos associados às cinzas de biomassa

A ocorrência do conjunto de fenómenos problemáticos descritos no capítulo 6 levou à necessidade da criação de métodos de previsão, aplicáveis a diferentes combustíveis sólidos, com o intuito de os antecipar e evitar, e/ou para desenvolver formas de os solucionar. Estes métodos têm sido usados como uma ferramenta para apoio ao *design* e operação de sistemas de combustão e destacam-se pela sua utilidade na fase de desenvolvimento e implementação de novos combustíveis (e.g. misturas de biomassas ou biomassas com carvão). Existem variados métodos de previsão, mas alguns dos mais importantes são o “teste de fusibilidade de cinzas”, os índices com base na composição da biomassa, ou respetiva cinza, limites de concentração empíricos e modelação termodinâmica da combustão. Estes e outros métodos de previsão são, em seguida, sucintamente descritos.

7.1 “Teste de fusibilidade de cinzas”

O “teste de fusibilidade de cinzas” corresponde a um ensaio realizado em equipamento apropriado que permite a determinação de temperaturas características que traduzem a tendência da cinza para fusão. Este teste serve essencialmente para a previsão de fenómenos de *slagging* e *sintering*.

O equipamento utilizado para realizar este teste consiste num forno tubular com a possibilidade de aquecimento desde a temperatura ambiente até 1500°C, de uma forma controlada. O equipamento deve ainda permitir a observação e registo da evolução da cinza no interior do forno, quer por observação direta e registo manual ou, alternativamente, por gravação de imagem e registo automático. As especificidades do método automático e do método manual serão explicadas em detalhe nos capítulos 8.1.4.1 e 8.1.4.2, respetivamente.

Para análise de cinza de biomassa, o ensaio deve ser realizado de acordo com as especificações técnicas CEN/TS 15370-1, que define especificações como o formato e tamanho dos provetes de cinza a utilizar no teste, as condições a que ocorrem as temperaturas de fusibilidade de referência e ainda o tipo de atmosfera que deve ser utilizado no interior do forno tubular no decorrer do aquecimento.

As temperaturas de fusibilidade correspondem aos comportamentos do provete que são definidos de acordo com a Norma CEN/TS 15370-1 como: Temperatura de *Shrinkage* (TS), quando se regista o primeiro encolhimento da provete; Temperatura de *Deformation* (TD), quando se regista o arredondamento das arestas da provete; Temperatura de *Hemisphere* (TH), quando a altura da provete é igual ao comprimento da sua base; Temperatura de *Flow* (TF), quando a altura é metade da altura registada no ponto correspondente à temperatura TH. A Norma refere as temperaturas para um provete cilíndrico, mas a sua utilização em provetes tipo “pirâmide” é idêntica e encontra-se ilustrada na Figura 24.

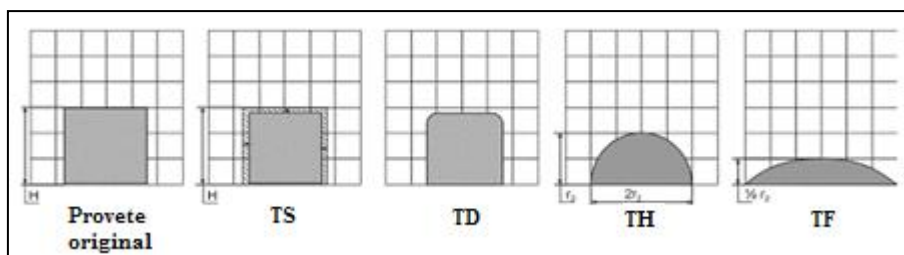


Figura 24 – Temperaturas de fusibilidade segundo a Norma CEN/TS 15370-1.

A metodologia CEN/TS 15370-1 possibilita vários formatos de provete, devendo estes exibir arestas angulosas que permitam a observação das transformações que ocorrem na amostra. A sua altura pode variar entre os 3 mm e os 5 mm.

De acordo com o ensaio pretendido, pode optar-se por utilizar uma atmosfera redutora ou oxidante no interior do forno, no decorrer do aquecimento. Para a utilização de uma atmosfera oxidante a CEN/TS 15370-1 recomenda a utilização de ar ou dióxido de carbono. Para atmosfera redutora, é indicada uma mistura de 55-65% (V/V) de monóxido de carbono com 35-45% (V/V) de dióxido de carbono, ou uma mistura de 45-55% (V/V) hidrogénio com 45-55% (V/V) de dióxido de carbono.

O “teste de fusibilidade de cinzas” é uma das análises mais utilizadas para descrever o comportamento de fusão de biocombustíveis, constando da Lista Europeia de *Standards* para biocombustíveis sólidos (*A Guide to Biomass Heating Standards*), bem como dos parâmetros obrigatórios de análise de alguns dos mais reconhecidos selos de certificação de qualidade de biocombustíveis, como por exemplo, o ENplus (*Handbook for the certification of wood pellets for heating purposes*, EPC 2013) ou o BiomaSUD. A título de exemplo, tanto o BiomaSUD como o ENplus definem como parâmetro limitante para a emissão do certificado de qualidade, algumas das temperaturas do teste de fusibilidades. No caso do BiomaSUD as temperaturas estão definidas de forma diferenciada para cada tipo de biomassa, mas no caso do ENplus estabeleceu-se que a Temperatura de *Deformation* (TD) deve ser superior a 1200°C, para pellets de biomassa lenhosa (A1), e superior a 1100°C, para pellets de biomassa lenhosa (A2).

Contudo, o teste de fusibilidade de cinzas é criticado por alguns autores consultados na literatura (Wall, 1998; Hansen, 1999; Plaza, 2013) por ser propenso à ocorrência de incertezas e por ser um pouco subjetivo. Esta situação deve-se em grande medida à dificuldade que existe na deteção da primeira temperatura de referência, a Temperatura de *Srinkage*, bem como a dificuldade em obter resultados com um elevado grau de repetibilidade para amostras de cinza da mesma matriz (Plaza, 2013).

7.2 Índices para previsão de comportamentos das cinzas durante a combustão

Uma das formas mais usuais para previsão do comportamento de combustíveis sólidos a alta temperatura, faz recurso de um conjunto de índices que ponderam a composição química da biomassa, a composição química da sua cinza, ou das temperaturas de fusibilidade das cinzas, relacionando-as com os fenómenos problemáticos que podem ocorrer durante a combustão. Estes têm por base observações empíricas que permitem relacionar as características dos combustíveis com fenómenos problemáticos como o *fouling*, *slagging*, *sintering* ou a corrosão de altas temperaturas, entre outros. O seu desenvolvimento remonta à década de 60 do século passado, mas nos últimos anos muitos deles têm sido usados, reformulados e adaptados a novos combustíveis (Plaza, 2013).

Estes índices, por permitirem uma análise relativamente rápida de combustíveis, são muitas vezes usados para suporte de decisão aquando da aplicação de novos combustíveis de biomassa, ou misturas de combustíveis (e.g. biomassa e carvão), bem como na fase de *design* e engenharia de novas centrais de combustão (Sommersarcher, 2012). Contudo, alguns autores consideram que a sua aplicação é muito limitada e não está livre de alguns problemas. De facto, devido à complexidade dos mecanismos de formação, interação e comportamentos da cinza, o desenvolvimento de índices universais, aplicáveis a todos os tipos de combustível, é praticamente impossível, sem fazer uso de sofisticadas ferramentas baseadas em cálculos de equilíbrio termodinâmico. Para além disto, há que ter em conta que estes índices não consideram importantes fatores como a geometria das câmaras de combustão e as condições aerodinâmicas e térmicas que muitas vezes não são tidas em conta ao analisar a propensão dos combustíveis para fenómenos como o *slagging* e *fouling* (Plaza, 2013).

Estes índices estão descritos na bibliografia por autores como Visser (2004), Lopez (2003), Raask (1985), Sommersarcher (2012), Pronobis (2005) e ainda Obernberger (1997, 2006) e serão, em seguida, alvo de uma descrição mais completa.

7.2.1 Índice com base nas temperaturas de fusibilidade de cinzas

I_{FC}. O Índice de Fusibilidade de Cinzas (I_{FC}) (equação 20) tem por base os resultados obtidos pelo teste de fusibilidades de cinzas (Norma CEN/TS 15370-1), ponderando as Temperatura de *Shrinkage* e a Temperatura de *Hemisphere* das cinzas. Este índice foi desenvolvido para o estudo de carvões, mas é usual utilizar-se para caracterizar combustíveis de biomassa e permite avaliar a sua tendência para problemas de *slagging*.

$$I_{FC} = \frac{(4 * TS + TH)}{5} \quad \text{eq.(20)}$$

Segundo Lopez *et al.*, (2003), a tendência de slagging é: Severa se $I_{FC} > 1149^{\circ}\text{C}$; Elevada se $1149^{\circ}\text{C} < I_{FC} < 1232^{\circ}\text{C}$; Média se $1232^{\circ}\text{C} < I_{FC} < 1343^{\circ}\text{C}$; Baixa se $I_{FC} > 1343^{\circ}\text{C}$. Outros autores identificam outros intervalos, como por exemplo Raask (1985), que apenas considera tendência de slagging severa se os valores de I_{FC} forem inferiores a 1052°C .

7.2.2 Índices com base na composição química da biomassa

Os índices que seguidamente se apresentam foram desenvolvidos por Visser (2004), Sommersacher *et al.*, (2012) e Pronobis (2005), com o intuito de prever a ocorrência de slagging, formação de depósitos nas caldeiras, aglomeração do leito e fenómenos de corrosão de alta temperatura. Deve referir-se que, no caso dos índices desenvolvidos por Visser (2004), optou-se por realizar o cálculo dos índices com recurso às frações molares em vez das frações mássicas, porque as reações dependem do número de moles de cada elemento, situação que foi previamente verificada e seguida por Sommersacher *et al.* (2012) e Teixeira (2012).

I_A. O índice I_A (equação 21) tem por base a relação (fração molar) entre os elementos Na, K, S e Cl na biomassa, assumindo que todo o Cl e S reagem com o Na e o K, originando a sua volatilização. No entanto, o índice não tem em conta que estes elementos podem reagir com outros cátions, nem a hipótese de libertação de HCl e de SO_2 durante a combustão. De acordo com Sommersacher *et al.*, (2012), tomou-se a relação molar entre espécies químicas na base seca.

$$I_A = \frac{(Na + K)}{(2 * S + Cl)} \quad \text{eq.(21)}$$

Segundo Visser (2004) e Sommersacher *et al.*, (2012), valores de I_A superiores a 1, indicam que o K e o Na estão em excesso relativamente ao Cl e ao S e, como nem toda a fração dos elementos alcalinos volatiliza, pode ocorrer sinterização e aglomeração do leito devido à reação com silício do leito ou da biomassa, formando silicatos alcalinos, normalmente associados a temperaturas de fusão relativamente baixas.

I_B. O índice I_B (equação 22) baseia-se no fenómeno observado por Visser (2004) a quando da análise das camadas que revestiam as partículas de SiO_2 do leito de um sistema LF. O autor verificou que o revestimento continha elementos refratários como Ca, Mg e P. Estes elementos tendem a elevar as temperaturas de fusão dos silicatos, prevenindo assim a formação de aglomerados de cinzas e material do leito. O autor explica que, à medida que o somatório molar de Ca, P e Mg aumenta em relação ao somatório molar de Na, K e Si, reduz-se a tendência para a formação de aglomerados, uma vez que se forma um revestimento de elementos refratários em redor das partículas de SiO_2 que evitam

a sua sinterização e a aglomeração do leito. De acordo com Sommersacher *et al.*, (2012), tomou-se a relação molar entre espécies químicas na base seca.

$$I_B = \frac{(Na + K + Si)}{(Ca + P + Mg)} \quad \text{eq.(22)}$$

Segundo Visser (2004) e Sommersacher *et al.*, (2012), se os valores de I_B forem superiores a 1 a tendência da aglomeração do leito aumenta.

I_C . O índice I_C (equação 23) relaciona as frações molares de K e Si presentes na biomassa. É necessário que as cinzas cumpram as seguintes condições para que o índice possa ser aplicado: fração mássica do elemento K > 3g/kg, fração mássica do elemento Si > 2g/kg e a soma dos óxidos de K e Si na cinza deve ser superior a 50%. De acordo com Sommersacher *et al.*, (2012), tomou-se a relação molar entre espécies químicas na base seca.

$$I_C = \frac{K}{Si} \quad \text{eq.(23)}$$

Segundo Visser (2004) e Sommersacher *et al.*, (2012), se os valores obtidos para a equação forem superiores a 1 significa que se deverão formar cinzas amolecidas ou fundidas devido à formação de silicatos de potássio. Estes fundem a baixas temperaturas induzindo a aglomeração do leito.

I_X . O índice I_X (equação 24) baseia-se na relação entre as frações molares dos elementos Si, Ca e Mg. A presença de Ca e Mg permite aumentar a temperatura de fusão das cinzas devido à formação de silicatos de cálcio e magnésio que apresentam temperaturas de fusão altas (Sommersacher *et al.*, 2012). Este índice adequa-se melhor à caracterização de biomassas com baixo teor de fosforo.

$$I_X = \frac{Si}{(Ca + Mg)} \quad \text{eq.(24)}$$

Sommersacher *et al.* (2012) afirma que quanto menor for o índice I_X , menor será a tendência para a fusão de cinzas.

I_Y . O índice I_Y (equação 25) baseia-se na relação entre as frações molares de Si, P, K e Ca e Mg. A presença de Ca e Mg permite aumentar a temperatura de fusão das cinzas devido à formação de silicatos de cálcio e magnésio que apresentam temperaturas de fusão mais elevadas. Comparativamente com I_X é adicionado ao Si a fração molar de K e P uma vez que a sua presença

diminui a temperatura de fusão das cinzas devido à formação de fosfatos de K (Sommersacher *et al.*, 2012). Este índice adequa-se melhor à caracterização de biomassas com alto teor de fosforo.

$$I_y = \frac{Si + P + K}{(Ca + Mg)} \quad \text{eq.(25)}$$

Sommersacher *et al.* (2012) afirma que quanto menor for o índice I_y , menor será a tendência para a fusão de cinzas a baixas temperaturas.

I_z . O índice I_z (equação 26) baseia-se na relação entre as frações molares de Si e K, que permite relacionar a retenção de K nas cinzas devido à formação de silicatos de potássio (Sommersacher *et al.*, 2012).

$$I_z = \frac{Si}{K} \quad \text{eq.(26)}$$

Sommersacher *et al.*, (2012) afirma que se I_z for superior a 2,5, a retenção de K no leito é elevada devido à reação com Si. Para I_z menor que 2,5 os resultados são inconclusivos devido à relevância de outros elementos como Ca, Mg e P no comportamento de fusão de cinzas.

S/Cl. O índice S/Cl (equação 27) permite analisar a tendência para corrosão através da razão das frações molares de enxofre e cloro na biomassa. Segundo o estudo de Sommersarcher e Obernberger (*Fuel Indexes - Bioenergy2020*, 2012) à medida que o valor desta razão aumenta, aumenta também a tendência para formação de uma camada protetora de sulfatos em redor das tubagens e paredes do sistema de combustão onde normalmente ocorre corrosão. Os sulfatos de metais alcalinos diminuem acumulação de compostos ricos em Cl nas superfícies, impedindo assim a sua ação sobre as ligas metálicas que as compõem, diminuindo a corrosão. Segundo Pronobis (2005), uma razão molar maior que 4,0 num combustível indica que este não apresenta riscos de corrosividade. Por outro lado, uma razão molar S/Cl menor que 2,0 é indicadora de tendência para corrosão.

$$S/Cl = \frac{2S}{Cl} \quad \text{eq.(27)}$$

7.2.3 Índices com base na composição química das cinzas de biomassa

Os índices que seguidamente se apresentam foram desenvolvidos por autores como Pronobis (1998, 2005), Sommersarcher (2012) e Obernberger (1997). Praticamente todos estes índices tiveram origem

em estudos de carvões e alguns deles estão relacionados entre si, nomeadamente aqueles que foram desenvolvidos por Pronobis para a previsão da tendência de fusão de cinzas.

R_{b/a}. O índice R_{b/a} (equação 28) foi estudado por Pronobis (1998) e é preferencialmente indicado para carvões. O autor considera que: abaixo de 0,75 o índice indica Temperaturas de *Hemisphere* (TH) e Temperaturas de *Flow* (TF) mais elevadas, indiciando menor tendência para a fusão de cinzas. Os valores mais baixos destas temperaturas são atingidos quando o índice se aproxima de 0,75. Entre 0,75 e 2,0 as TH e TF tornam a aumentar, diminuindo a tendência de fusão a baixas temperaturas. A partir de 2,0 o índice torna-se inconclusivo pois é difícil correlacionar o seu resultado com a tendência de fusão.

$$R_{b/a} = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O}{SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3} \quad eq.(28)$$

R_S. O índice R_S (equação 29) pretende reajustar a razão R_{b/a}, uma vez que toma em consideração a presença de enxofre (S) na biomassa. Ainda assim parece não se adaptar bem à caracterização de biomassas uma vez que estas possuem baixas concentrações de S, quando comparadas com carvão. Segundo Pronobis (2005), a tendência de slagging é: baixa se R_S < 0,6; média se 0,6 < R_S < 2; alta se 2 < R_S < 2,6; muito alta se R_S > 2,6.

$$R_S = R_{b/a} \times S \quad eq.(29)$$

F_u. O índice F_u (equação 30) ou índice de *fouling* aumenta a influência dos óxidos de K e Na no índice I_{Rb/a}, uma vez que nas biomassas estes óxidos assumem maior importância. Este índice pode dar uma ideia da propensão para o fenómeno de *fouling*, mas peca por não ter em consideração a importância do Cl e S, que interferem na formação de compostos responsáveis pelo *fouling* (Teixeira, 2012). Segundo Pronobis (2005), a tendência de *fouling* é: baixa se F_u < 0,6; média se 0,6 < F_u < 1,6; alta se 1,6 < F_u < 40; muito alta se F_u > 40.

$$F_u = R_{b/a} \times (Na_2O + K_2O) \quad eq.(30)$$

S_r. O índice S_r (equação 31) ou índice de viscosidade do *slag* fundamenta-se na observação do comportamento de alguns óxidos presentes em cinzas quando expostos a altas temperaturas. Segundo

Pronobis (2005), um valor elevado de S_r corresponde a uma cinza de alta viscosidade e por isso a uma baixa tendência para *slagging*. A tendência é: baixa se $S_r > 72$; média se $72 > S_r > 65$ e alta se $S_r < 65$.

$$S_r = \frac{SiO_2 \times 100}{SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO} \quad \text{eq.(31)}$$

7.3 Indicadores de concentração de elementos

Este método de previsão de comportamentos baseia-se nos trabalhos de Obernberger (1997, 2006), que sintetizou os principais limites máximos de concentração de alguns elementos importantes na biomassa e na cinza, que permitem uma combustão livre de problemas.

A Tabela 16, baseada em trabalhos de Obernberger (1997; 2006; 2010), indica alguns valores de concentração limite dos principais elementos presentes nas biomassas que podem provocar problemas relacionados com as cinzas, ou outros fenómenos indesejados, e respetivas técnicas de controlo.

Tabela 16 - Valores de referência de concentração de elementos em biomassa para uma combustão não problemática (Adaptado de Obernberger, 1997).

Elemento	Concentração % (bs)	Efeito	Biomassas problemáticas	Técnicas a aplicar
N (base biomassa bs)	<0.6	Emissões NOx	Palha, cereais, ervas	Medidas primárias: controlo de ar de combustão; câmara de redução.
Cl (base biomassa bs)	<0.1	Corrosão e emissão de HCl	Palha, cereais, ervas	Contra corrosão: controlo de temperatura, limpeza da caldeira, revestimento das tubagens. Contra emissão de HCl: sorção seca
S (base biomassa bs)	<0.1	Corrosão	Palha, cereais, ervas	Contra corrosão: (igual a Cl)
Ca (base cinza bs)	15-35	Baixos pontos de fusão, slagging	Palha, cereais, ervas	Controlo de temperatura na grelha
Mg (base cinza bs)	>2.5	Baixos pontos de fusão, slagging	Palha, cereais, ervas	(igual a Ca)
K (base cinza bs)	<7.0	Baixos pontos de fusão, slagging, deposição e corrosão	Palha, cereais, ervas	Contra corrosão: (igual a Cl); pré-tratamento do combustível Contra slagging: (igual a Cl); pré-tratamento do combustível
Na (base cinza bs)	<0.6	Slagging, deposição e corrosão	Cortiça e estilha de madeira	Contra corrosão: (igual a Cl); pré-tratamento do combustível Contra slagging: (igual a Ca); pré-tratamento do combustível
Zn (base cinza bs)	<0.08	Formação de aerossóis, reciclagem da cinza	Cortiça e estilha de madeira	Separação fracionada de metais pesados
Cd (base cinza bs)	<0.0005	Formação de aerossóis, reciclagem da cinza	Cortiça e estilha de madeira	Separação fracionada de metais pesados

Deve salientar-se que as concentrações de N, Cl e S são referidas na base de biomassa (base seca) e o Ca, Mg, K, Na, Zn e Cd são referidos na base de cinzas da biomassa, pelo que a utilização destes valores requer a conversão de concentrações dos metais na base biomassa para a base de cinza.

Segundo Obernberger (1997) a importância de uma reduzida concentração de N no combustível, prende-se com a propensão para a formação de óxidos nítricos (NO_x) e com os seus níveis de emissão, que estão diretamente relacionados com a concentração no combustível.

O mesmo autor considera que é importante que os teores de Cl nas biomassas sejam reduzidas ($<0,1\%$ bs) na medida em que passa quase na totalidade para a fase gasosa no decorrer da combustão, formando HCl, Cl_2 e cloretos alcalinos. Quando a temperatura dos gases de combustão decresce, a jusante da câmara de combustão, estes cloretos de elementos alcalinos (e.g de K ou Na) condensam sobre as superfícies do equipamento, onde vão reagir com o fluxo de gases formando sulfatos alcalinos e libertando Cl junto das superfícies supracitadas onde se processa um ataque de efeito corrosivo às ligas metálicas que as compõem. Para além disto, a combustão de uma biomassa rica em Cl pode levar à emissão de HCl, um gás poluente.

A concentração de S na biomassa é um fator importante na medida em que a sua combustão poderá provocar a emissão de compostos gasosos como SO_2 , SO_3 e levar à formação de sulfatos alcalinos. Obernberger (1997) realça a influência do enxofre (S) nos processos corrosivos, nomeadamente devido aos processos de sulfatação (referidos no capítulo 6.4 desta dissertação).

O autor destaca a importância da concentração de Ca e Mg nas cinzas de biomassa na medida em que estes elementos usualmente têm a capacidade de aumentar as suas temperaturas de fusão. Em sentido inverso, a presença de K e Na diminui essas temperaturas de fusão pois, existindo disponibilidade de Si no sistema ou na biomassa, há tendência para a formação de silicatos de K e Na com baixos pontos de fusão (Obernberger, 1997). Segundo o autor, quanto menores forem as concentrações de K e Na no combustível, menores serão os problemas no decorrer da combustão (Obernberger, 1997).

No que diz respeito às concentrações de Zn e Cd, Obernberger (1997) afirma que a sua concentração tende a ser bastante reduzida em cinzas de biomassa natural. Ainda assim, o facto de se tratar de metais pesados potencialmente tóxicos, quando em elevadas concentrações, pode obrigar a um cuidado muito maior na remoção de cinzas, deposição em aterro ou reutilização.

7.4 Modelação de equilíbrios químicos na combustão de biomassa e cinzas

Uma das mais recentes formas de previsão da ocorrência de comportamentos problemáticos no decorrer da combustão é a modelação/simulação de equilíbrio termodinâmico das reações que ocorrem durante a combustão. O *software* FactSageTM, que se baseia no princípio da minimização de energia de Gibbs, é muitas vezes usado para este fim e permite simular os compostos e suas fases, presentes a alta temperatura durante a combustão (Plaza, 2013).

O FactSageTM consiste num programa de cálculo termodinâmico que utiliza bases de dados termodinâmicas de vários compostos de interesse e que permite simular a combustão de biomassa e a

identificar os produtos de reação a diferentes temperaturas, calculando as fases de equilíbrio termodinâmico de um produto que seja submetido a determinadas condições (aumento de temperatura, pressão, etc.), que são definidas pelo utilizador. O FactSageTM é capaz de fornecer um vasto conjunto de fases, estados físicos, proporções e composições de quaisquer compostos submetidos a uma ampla gama de temperaturas, atmosferas e pressões.

Para além de ser possível prever os compostos que se formam, o conhecimento do seu estado físico a altas temperaturas pode revelar indícios da ocorrência de fenómenos problemáticos como o *slagging* (por exemplo, a identificação de compostos em estado líquido, *melt*, a uma temperatura definida é uma indicação do seu amolecimento e possível fusão das cinzas).

A utilização de *software* para a modelação das reações de combustão não está, contudo, livre de algumas limitações. De facto, as principais limitações da utilização do *software* FactSageTM estão descritas na literatura (Zevenhoven, 2001; Risnes *et al.*, 2003; Knudsen *et al.*, 2004, entre outros), e foram sintetizados por Teixeira (2012):

- A adequada introdução dos dados de entrada e uma correta seleção das condições a simular é crucial para uma aproximação adequada à realidade. Nem sempre se dispõe de dados exatos, quer para os combustíveis, quer das condições dos sistemas de combustão.
- A forma como a introdução/renovação do ar de combustão é efetuada no sistema de combustão, não é facilmente simulável e pode não corresponder à técnica usada no processo, o que faz com que as atmosferas existentes no interior da câmara de combustão, em cada momento, possam não ter correspondência com as atmosferas modeladas. A combustão por fases em zonas diferentes da mufla não é tida em conta pelo modelo.
- Durante os processos de combustão reais pode não se atingir o equilíbrio termodinâmico que depende de fatores como o grau de mistura, cinética das reações ou o tempo de residência dos reagentes na câmara de combustão. De facto, a simulação pode indicar a formação de compostos e fases estáveis, mas na realidade esse estado de equilíbrio pode não ser atingido.
- O *software* considera somente as interações químicas que podem ocorrer. Como tal, todos os processos físicos, nomeadamente a adsorção de gases, nucleação, aglomeração de partículas e transporte aerodinâmico nas câmaras não são previstos.
- Uma boa parte dos mecanismos de formação de depósitos nos sistemas de queima resultam de reações secundárias entre os compostos que se vão formando. O *software* não prevê estas reações.
- Sendo um *software* que recorre à utilização de bases de dados de propriedades de compostos químicos, podem não existir dados suficientes para os constituintes da biomassa e produtos formados.

7.5 Outros métodos de previsão

Como se verificou, os métodos de previsão de comportamentos problemáticos em combustíveis incorrem em algumas limitações e podem mesmo ser desadequados à análise de alguns combustíveis, nomeadamente quando se tratam de misturas ou biomassas. Esta situação levou ao desenvolvimento de alguns métodos de previsão *non-standard* que são referidos na literatura como possíveis métodos alternativos. Em seguida apresentam-se sucintamente algumas dessas alternativas:

- Análise de condutividade térmica da cinza para análise das temperaturas de fusão: Neste teste um provete de cinza é colocado entre dois materiais de referência dos quais se conhece a condutividade térmica. A amostra é sujeita a um aquecimento e são registadas as alterações de condutividade térmica da cinza, identificando-se as temperaturas de fusão, relacionando-as com picos pronunciados na leitura da condutividade térmica (Frenkel, 1945; citado por Plaza, 2013).
- Análise da propensão para aglomeração por compressão da amostra de cinza: Neste teste a amostra de cinza é homogeneizada e seguidamente pelletizada por forma a ficar com um formato cilíndrico. Esse cilindro é então submetido a uma compressão num equipamento de teste próprio que mede a força necessária para provocar o encolhimento da amostra de cinza. Essa força pode ser medida e correlacionada diretamente com a ocorrência de sintering na amostra (Gupta, 2002).
- Análise termogravimétrica (TGA), térmica diferencial (DTA) ou calorimetria (DSC) da cinza para análise da propensão para amolecimento da cinza: Neste caso a amostra de cinza é sujeita a aquecimento, analisando-se variações de massa e fluxo de calor da amostra, onde rápidas variações do fluxo de calor podem indicar fenómenos de fusão da amostra (Hansen, 1998).
- Modelação termodinâmica 3D de reações de combustão no interior de uma câmara de combustão: Este tipo de análise faz uso de um modelo computacional que se baseia na discretização de superfícies fronteira, correspondentes às superfícies de uma câmara onde ocorre a combustão, e que pode ter uma geometria mais ou menos complexa. O modelo simula o comportamento multidimensional do fluxo de calor libertado pelo combustível com base em métodos probabilísticos (e.g. método *Monte-Carlo*) e a forma como esse calor interage com as superfícies e diferentes geometrias, comportando-se de forma diferente para diferentes zonas. A partir destes modelos é muitas vezes possível determinar as zonas onde os fluxos de calor são superiores ou, por exemplo, onde há maior propensão para ocorrer criação de *slag*, retenção e aglomeração de cinza (Plaza, 2013).

Atualmente decorrem projetos a nível internacional cujo intuito é o desenvolvimento de novos métodos para a identificação e previsão de problemas relacionados com as cinzas. O projeto *Ashmelt*, por exemplo, encontra-se atualmente a desenvolver um protótipo de um analisador automático da tendência para a formação de *slag* em combustíveis de biomassa. Para além disto, encontra-se na fase de testes para a proposta de standardização do novo método “PASSA” (*Pellet Ash and Slag Sieving*

Assessing) que permite, não só a determinação de fração de cinza da biomassa, como ainda a determinação da sua tendência para fundir e aglomerar:

- Método PASSA para determinação da fração de cinza e de ocorrência de *slag*: O método faz uso de uma quantidade fixa de combustível (250g), que é colocada num recipiente, e sujeito a duas fases de aquecimento (aumento de 10°C/min), uma até aos 250°C, e que se deve prolongar durante 4 horas, e outro até 1000°C, que se deve prolongar durante 6 horas. A amostra é então arrefecida num dessecador e posteriormente pesada, determinando-se a fração de cinza da biomassa. Em seguida a amostra é colocada num classificador granulométrico com crivos de 2,0 e 1,0 mm, fazendo-se a determinação das frações correspondente às duas granulometrias, que podem então ser indicadores do nível de aglomeração da cinza.

Os métodos não standardizados, apesar de muito úteis para a análise diferenciada de alguns combustíveis, não estão largamente difundidos, e surgem em poucas publicações na literatura. Contudo, verifica-se que o estudo continuado das cinzas e dos fenómenos problemáticos relacionados, tem permitido o desenvolvimento de novos métodos que podem, mais tarde, vir a fazer parte das Normas e Métodos de Referência, demonstrada a sua mais-valia, relativamente aos métodos atualmente mais utilizados para caracterizar cinzas.

8. Trabalho experimental

O trabalho experimental levado a cabo no decorrer desta dissertação envolveu a caracterização de quatro diferentes amostras de biomassa residual: mistura casca/miolo de amêndoa (BAT2), casca de amêndoa (BAT2A), bagaço/caroço de azeitona (BAT3) e caroço de azeitona (BAT4). Os ensaios realizados decorreram em 3 laboratórios entre Fevereiro e Agosto de 2014: Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG, polo do Lumiar), Laboratório de Mineralogia e Petrologia do Instituto Superior Técnico (IST, Lisboa) e Laboratório de Análises da Central Termoelétrica de Sines (CTS, EDP, Sines).

A caracterização físico-química das 4 amostras de biomassa foi efetuada no LNEG, pela equipa do *Projeto BiomAshTech*, de acordo com as normas constantes na tabela 17. As amostras de biomassa em estudo foram preparadas, tendo compreendido uma secagem a 40°C durante cerca de 24 h em estufa e moagem em Moinho de Corte Retsch, a uma granulometria inferior a 1 mm para análise e estudos subsequentes. A equipa efetuou a análise imediata (humidade, cinza, matérias voláteis e carbono fixo), a análise elementar (C, H, N, S, Cl) e a análise dos elementos maioritários (Al, Ca, Mg, Na, K, Fe, Si e P) (Capítulo 9.1), que foram depois cedidos, em exclusivo, para o presente estudo.

Tabela 17 – Normas de ensaio para a caracterização de biomassa utilizadas no BiomAshTech

EN 14774-3:2009	Solid biofuels – Determination of moisture content – Oven dry method – Part 3: Moisture in general analysis sample
EN 14775:2009	Solid biofuels – Determination of ash content
EN 15148:2009	Solid biofuels – Determination of the content of volatile matter
EN 14918:2009	Solid biofuels – Determination of calorific value
EN 15104:2011	Solid biofuels – Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen – Instrumental methods
EN 15289:2011	Solid biofuels – Determination of total content of sulfur and chlorine
EN 15290:2011	Solid biofuels – Determination of major elements – Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na and Ti
EN 15296:2011	Solid biofuels – Conversion of analytical results from one basis to another
CEN/TS 15370-1:2006	Solid biofuels. Method for the determination of ash melting behavior. Characteristic temperatures method

Estas biomassas foram, nesta dissertação, alvo de uma análise descritiva e comparativa (cf. capítulo 9.1), por parte do autor, destacando as suas principais características enquanto combustíveis.

Em seguida foram produzidas cinzas resultantes da sua combustão a 550°C, 850°C e 1000°C, com base na Norma CEN/TS 14775. Essas cinzas serviram de base para todas as subsequentes análises realizadas e que, de acordo com o objetivo do estudo, envolveram a sua caracterização morfológica, mineralógica e térmica (fusibilidade de cinzas).

Em primeiro lugar, as cinzas de diferentes temperaturas foram analisadas mineralogicamente, quer por análise de espectroscopia por infravermelho (FTIR), como por difração de raios x (DRX) (cf. capítulo 9.2.1 e 9.2.2, respetivamente). Estes testes permitiram a identificação de grupos funcionais e

compostos nas cinzas. Foi realizado um registo fotográfico e uma análise morfológica de cada uma das cinzas (cf. capítulo 9.3).

O estudo focou-se também num conjunto de métodos de previsão de comportamentos das cinzas durante a combustão, nomeadamente por via do “Teste de fusibilidade de cinzas” (cf. capítulo 9.4), realizado de acordo com a Norma CEN/TS 15370-1. Foram calculados um conjunto de índices de previsão de fenómenos problemáticos em processos de combustão de biomassa e indicadores de comportamento das cinzas (cf. capítulo 9.5).

Foi efetuada uma modelação termodinâmica da combustão das biomassas de forma a mimetizar a formação de cinzas por combustão, até aos 1000°C, com recurso ao *software* FactSageTM (cf. capítulo 9.6). Para além de pretender simular a composição de cinzas, a modelação permitiu obter informação sobre o comportamento dos constituintes inorgânicos em equilíbrio a altas temperaturas e após o seu arrefecimento. Os dados resultantes da modelação foram alvo de uma análise descritiva e comparativa, nomeadamente por confrontação dos resultados obtidos por este método com os resultados obtidos na análise composicional e mineralógica (FTIR e DRX) (cf. capítulo 9.5).

As metodologias que presidiram aos ensaios referidos anteriormente serão alvo de descrição pormenorizada, em seguida, neste capítulo.

8.1 Metodologia experimental

8.1.1 Produção de cinzas de biomassa em laboratório

Prepararam-se cinzas de biomassa a três temperaturas: 550°C, 850°C e 1000°C. Estas temperaturas foram escolhidas pelas seguintes razões:

- 550°C – Corresponde à temperatura a que são obtidas as cinzas em laboratório, de acordo com a Norma CEN/TS 14775, e à qual são realizadas as quantificações do teor em cinza de biomassas como parâmetro de caracterização. Estas cinzas são também indicadas para a realização dos ensaios de “Fusibilidade de cinzas” (Norma CEN/TS 15370-1) em biomassa.
- 850°C – Corresponde à temperatura média de funcionamento de um sistema de leito fluidificado circulante. Esta é uma temperatura de produção de cinzas de biomassa que surge em destaque nos estudos de autores como Vassilev *et al.*, (2013), Obernberger (2006) e Plaza (2013).
- 1000°C – Corresponde a uma temperatura característica de funcionamento de instalações de produção de energia a partir de biomassa (Van Loo & Koppejan, 2008). Esta temperatura também aparece identificada como uma temperatura típica para a ocorrência de sinterização e aglomeração de cinzas em biomassas lenhosas (Basu, 2013).

Para realizar os estudos subsequentes foi necessário produzir cinzas de biomassa em laboratório. O procedimento utilizado para a produção de cinzas baseou-se na Norma CEN/TS 14775, sendo produzidas maiores quantidades (6-10g). Utilizou-se uma mufla Carbolite programável com ventilação natural. A metodologia de obtenção de cinzas resume-se em seguida:

1. Espalhamento da amostra de biomassa (<1mm) num cadinho de porcelana.
2. Colocação do cadinho na mufla a frio.
3. Aumento temperatura até aos 250°C, durante um período de 50 min (5°C/min).
4. Calcinação a 250°C durante 60 min.
5. Aumento da temperatura até aos 550°C, durante um período de 60 min (5°C/min).
6. Calcinação a 550°C durante 120 min.
7. Arrefecimento ao ar durante 5 min, sobre uma placa de refratária, seguido de arrefecimento num exsiccador.

Para a produção de cinzas a 850°C, as cinzas obtidas a 550°C foram transferidas para cadinho de platina e foram realizados os seguintes passos:

8. Aumento da temperatura até aos 850°C (5°C/min).
9. Calcinação a 850°C durante 60 min.
10. Processo de arrefecimento (igual ao passo 7.)

Para a produção de cinzas a 1000°C, as cinzas obtidas a 550°C foram transferidas para cadinho de platina e foram realizados os seguintes passos:

11. Aumento da temperatura até aos 1000°C (5°C/min).
12. Calcinação a 1000°C durante 60 min
13. Processo de arrefecimento (igual ao passo 7.).

8.1.2 Análise de espectroscopia por infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho tem por base a utilização dos diferentes níveis de vibração das moléculas e suas ligações químicas, que permitem a identificação do tipo de molécula em causa. Quando exposto a radiação infravermelha, cada composto absorve e transmite um determinado espectro de absorção e transmissão único. Se uma molécula receber radiação eletromagnética exatamente com a mesma energia das vibrações emitidas, ele absorverá essa energia, permitindo a sua identificação. Assim, a técnica FTIR pode contribuir para a identificação de grupos funcionais presentes numa mistura.

O equipamento utilizado foi um Espectrómetro Spectrum 65 FT-IR da marca PerkinElmer no Laboratório de Mineralogia do IST, ilustrado na Figura 25, juntamente com a prensa hidráulica necessária à produção da pastilha da amostra para análise.

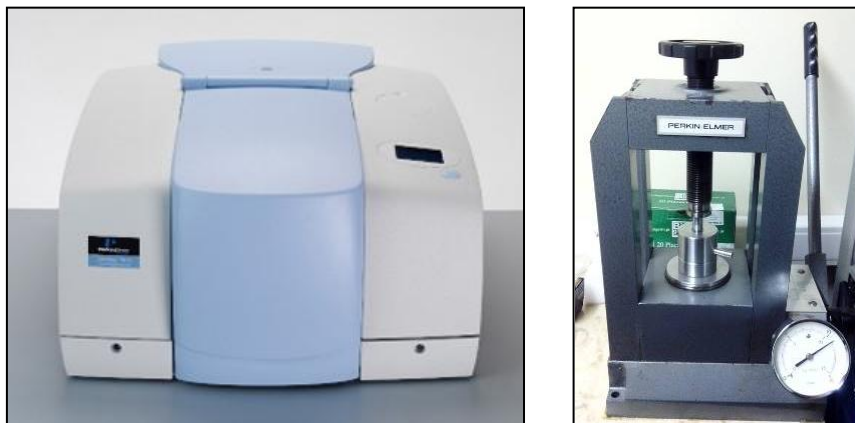


Figura 25 – Espectrofotómetro de infravermelhos e prensa, PerkinElmer, modelo Spectrum65 (IST).

Em seguida descreve-se o procedimento utilizado:

- A cinza é misturada com um sal altamente purificado, neste caso, brometo de potássio. Este sal tem a propriedade de não absorver radiação infravermelha (não interfere com a leitura da amostra), ao mesmo tempo que permite a criação de um meio agregador para a cinza.
- A mistura é triturada e homogeneizada num almofariz.
- Uma pequena quantidade da mistura anteriormente preparada é colocada entre dois elementos metálicos de formato cilíndrico da prensa. Esses elementos metálicos são sujeitos a uma pressão de mais de 10 toneladas numa prensa hidráulica durante 10 minutos.
- É feita uma correção de *background* efetuando um varrimento sem qualquer amostra.
- Retira-se da prensa a pastilha da amostra com um formato redondo. A pastilha é colocada no aparelho de FTIR.
- É efetuado o varrimento da amostra. Para uma melhor leitura pode repetir-se o varrimento e aceitar o último resultado.

São obtidos espectros de transmitância (%T) em função do comprimento de onda refletido (cm^{-1}), apresentando um conjunto de picos correspondentes aos principais modos vibracionais dos grupos moleculares presentes. Apesar do seu uso ser mais comum na identificação de compostos orgânicos, a sua utilidade no presente estudo reside na possibilidade de identificar diferenças de grupos funcionais nas várias amostras através dos modos vibracionais, o que não é possível, por exemplo, apenas com uma análise das fases cristalinas identificadas por difração de raios x.

8.1.3 Análise por difração de raios x (DRX)

A difração de raios x baseia-se na leitura da interferência entre um feixe de raios x monocromático e a estrutura cristalina de uma amostra, medindo-se a intensidade de contagens para cada ângulo 2θ . A radiação é difratada ao incidir na amostra a partir de vários ângulos (a amostra sofre rotação durante o ensaio) e o processamento desse sinal possibilita a identificação da geometria e dos espaçamentos entre os cristais, características que são únicas para cada mineral. Recorrendo a uma base de dados de minerais cristalinos é possível identificar os minerais presentes. A principal limitação da técnica DRX é a incapacidade de identificar o material amorfo presente na amostra, bem como a sensibilidade limitada que permite apenas a identificação de fases presentes acima de cerca de 2-3% (massa).

O equipamento disponível no Laboratório de Mineralogia do IST foi um difractómetro de raios x da marca Panalytical, modelo X'Pert3 (cf. Figura 26). Possui uma fonte de radiação de cobre e o seu gerador funciona a 35mA com 40KV. Os varrimentos foram realizados com um passo de 0,0330[2 θ], tendo cada passo uma duração de 148 segundos. Definiram-se ainda os parâmetros de leitura: K- α 1 = 1,54060[Å], K- α 2 = 1,54443[Å] e K- β = 1,39225[Å].



Figura 26 – Difractómetro de Raio X, Panalytical X'Pert3 (IST).

Em seguida descreve-se o procedimento utilizado:

- A cinza é moída e homogeneizada com recurso a um almofariz.
- A cinza é colocada no porta-amostra e é homogeneamente espalhada em camada fina.
- A amostra é colocada no difractómetro e efetua-se o varrimento.

8.1.4 Determinação de fusibilidade de cinzas

A metodologia utilizada no ensaio para a determinação das temperaturas de fusibilidade na cinza baseia-se na Norma CEN/TS 15370-1 e o procedimento é explicado sucintamente em seguida:

- É usada cinza produzida a 550°C moída e homogeneizada em almofariz.

- A cinza é colocada numa capsula de vidro e são-lhe adicionadas gotas de uma solução de amido (100g/l solução) até formar uma pasta de cinza moldável.
- A pasta de cinza é colocada em moldes para criar provetes sólidos e coesos que serão alvo da análise de fusibilidades. Estes moldes são previamente revestidos com uma fina camada de óleo para permitir o descolamento dos provetes de cinza do molde. É preciso garantir que não existem bolhas de ar e grãos no interior dos provetes, o que poderia afetar a sua integridade estrutural no decorrer do teste. Neste estudo foram utilizados provetes em forma de pirâmide, tal como ilustrado na Figura 27.



Figura 27 – Molde de preparação de provetes para ensaio de fusibilidade e placa de alumina com provetes de cinza.

- A amostra é cuidadosamente retirada do molde e colocada numa placa alumina. São apenas usadas para ensaio as pirâmides que apresentem as arestas bem definidas, o que leva à preparação de várias pirâmides, dada a sua fragilidade. O seu aspeto final está reproduzido na Figura 28.

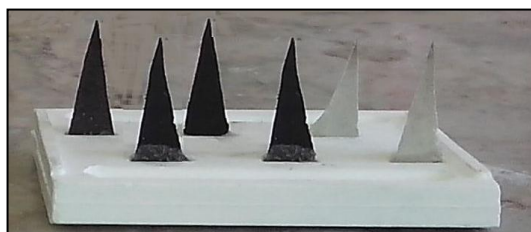


Figura 28 – Placa de alumina com as pirâmides a analisar.

- Prepara-se o analisador de fusibilidades, começando por definir a atmosfera de combustão pretendida. Para estes ensaios optou-se por uma atmosfera oxidante composta apenas por dióxido de carbono (CO_2).
- A placa alumina com os provetes é colocada no forno tubular na câmara do analisador.
- É iniciado o aquecimento do forno e o registo/observação dos provetes para estabelecimento das várias temperaturas de fusibilidade.

Em seguida descrevem-se as metodologias correspondentes ao método automático e método manual do teste de “fusibilidade de cinzas”, fazendo-se distinção para os dois equipamentos utilizados.

8.1.4.1 Método automático

O equipamento disponível no Laboratório da Central Termoelétrica de Sines (CTS) é um equipamento automático de detecção de temperaturas de fusibilidade da marca Leco, modelo AF700. Este equipamento foi primordialmente concebido para a análise de cinzas de carvão. No AF700 é feito um registo de imagem do comportamento das pirâmides de cinza no decorrer do seu aquecimento, num intervalo de temperatura entre os 550°C e 1500°C. Na Figura 29 ilustra-se o analisador, o sistema de controlo da entrada de gases da atmosfera no equipamento, o sistema de exaustão de gases, e ainda o computador com o *software* do AF700.



Figura 29 – Analisador de Fusibilidades de cinzas Leco AF700 (Laboratório da CTS).

Em seguida descreve-se o procedimento utilizado:

- Podem colocar-se até 6 amostras (provetes) em simultâneo no forno do analisador, a frio.
- Liga-se o aparelho e através do *software* (cf. Figura 30) focam-se as câmaras de observação de cada amostra. Definem-se as condições (altura e comprimento da base da pirâmide) para as quais o *software* deve identificar as temperaturas características, e a taxa de aquecimento de acordo com a metodologia escolhida.
- Regula-se a válvula de entrada do gás que constitui a atmosfera escolhida (neste caso CO₂) para realizar o ensaio, definindo-se na interface do *software* o fluxo de gás que deve entrar na câmara (foram utilizados os valores de fluxo de gás pré-definidos pelo *software*).
- A temperatura da câmara vai aumentando gradualmente até aos 1500°C. Durante o ensaio, o programa regista as dimensões da pirâmide (altura e o comprimento da base) e as temperaturas características.

Na figura 30 ilustra-se uma imagem do *output* do *software* durante a realização de um ensaio em que é possível visualizar as imagens do provete correspondentes a cada temperatura característica, identificada automaticamente.

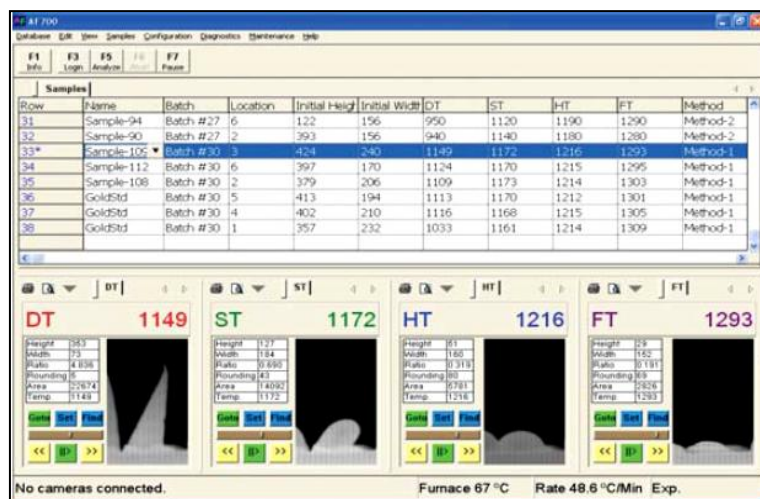


Figura 30 – Imagem do registro de ensaios de fusibilidade no Leco AF700 (Laboratório da CTS).

8.1.4.2 Método manual

O equipamento utilizado no LNEG foi um analisador de fusibilidade da marca Carbolite, modelo CAF Eurotherm. Este equipamento foi concebido para a análise de cinzas de carvão. A detecção neste equipamento é feita por observação direta através de um monóculo que permite visualizar a amostra no interior do tubo cerâmico onde ocorre o aquecimento. O procedimento utilizado é em seguida descrito:

- O provete é colocado no interior do equipamento pré-aquecido a cerca de 500°C.
- Regulam-se os gases (CO₂) manualmente com auxílio da válvula e manómetro.
- A temperatura na câmara aumenta gradualmente (entre 1°C/min a 5°C/min). No início do ensaio a temperatura sobe mais rapidamente do que para temperaturas mais próximas dos 1500°C. Em simultâneo deve ser realizada a determinação das 4 temperaturas características por observação direta. Este processo pode demorar entre 30 a 60 minutos, dependendo do tipo de cinza e do seu comportamento de fusibilidade.



Figura 31 – Analisador de fusibilidades de cinzas Carbolite, modelo CAF Eurotherm (LNEG).

8.1.5 Cálculo de índices de previsão de comportamento de cinzas durante a combustão

Nesta dissertação foram calculados todos os índices de previsão de comportamentos problemáticos das cinzas, discutidos na revisão bibliográfica (cf. capítulo 7.2). Para uma interpretação mais expedita, estes índices foram tabelados num Quadro-Resumo que se apresenta na Tabela 18.

Tabela 18 – Quadro-Resumo dos índices de previsão de comportamentos da cinza no decorrer da combustão
(Adaptado de Visser, 2004; Sommersacher *et al.*, 2012; Pronobis, 2005).

Nome do índice	Fórmula do índice	Classificação da tendência/ propensão
Índice com base nas temperaturas de fusibilidade		
I_{FC} (Temperaturas de fusibilidade)	$I_{FC} = \frac{(4 * TS + TH)}{5}$ (eq. 20)	Tendência de slagging: Severa: $I_{FC} < 1149^{\circ}\text{C}$, segundo Lopez; $I_{FC} < 1052^{\circ}\text{C}$, segundo Raask; Elevada: $1149^{\circ}\text{C} < I_{FC} < 1232^{\circ}\text{C}$; Média: $1232^{\circ}\text{C} < I_{FC} < 1343^{\circ}\text{C}$; Baixa: $I_{FC} > 1343^{\circ}\text{C}$
Índices com base na composição química da biomassa		
I_A (Fração molar na biomassa)	$I_A = \frac{(Na + K)}{(2 * S + Cl)}$ (eq. 21)	Tendência de sintering: Sim: $I_A > 1$
I_B (Fração molar na biomassa)	$I_B = \frac{(Na + K + Si)}{(Ca + P + Mg)}$ (eq. 22)	Tendência de sintering: Sim: $I_B > 1$
I_C (Fração molar na biomassa)	$I_C = \frac{K}{Si}$ (eq. 23)	Tendência para slagging: Deve cumprir: $k > 3\text{g/kg}$; $Si > 2\text{g/kg}$ e $K_2O + SiO_2 > 50\%$ dos óxidos na cinza Sim: $I_C > 1$
I_X (Fração molar na biomassa)	$I_x = \frac{Si}{(Ca + Mg)}$ (eq. 24)	Tendência para slagging: Quanto menor I_X , menor propensão (mais adequado quando P é baixo)
I_Y (Fração molar na biomassa)	$I_y = \frac{Si + P + K}{(Ca + Mg)}$ (eq. 25)	Tendência para slagging: Quanto menor I_X , menor propensão (mais adequado quando P é alto)
I_Z (Fração molar na biomassa)	$I_z = \frac{Si}{K}$ (eq. 26)	Tendência para slagging: Sim: $I_Z > 2,5$ Inconclusivo: $I_Z < 2,5$
S/Cl (Fração molar na biomassa)	$S_{Cl} = \frac{2 S}{Cl}$ (eq. 27)	Tendência para provocar corrosão de alta temperatura: Não: $S_{Cl} > 4,0$ Sim: $S_{Cl} < 2,0$
Índices com base na composição química das cinzas		
R_{b/a} (Fração mássica de óxidos na cinza)	$R_{b/a} = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O}{SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3}$ (eq. 28)	Tendência para slagging: Não: $R_{b/a} < 0,75$ Severa: $R_{b/a} \approx 0,75$ Inconclusivo: $R_{b/a} > 2,0$
R_S (Fração mássica de óxidos na cinza)	$R_S = R_{b/a} \times S$ (eq. 29)	Tendência para slagging: Baixa: $R_S < 0,6$; Média: $0,6 > R_S < 2$; Alta: $2 < R_S < 2,6$; Muito alta: $R_S > 2,6$
F_U (Fração mássica de óxidos na cinza)	$F_u = R_{b/a} \times (Na_2O + K_2O)$ (eq. 30)	Tendência para fouling: Baixa: $F_u < 0,6$; Média: $0,6 > F_u < 1,6$; Alta: $1,6 < F_u < 40$; Muito, alta se $F_u > 40$
S_R (Fração mássica de óxidos na cinza)	$S_r = \frac{SiO_2 \times 100}{SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO}$ (eq. 31)	Tendência para slagging: Baixa se $S_r > 72$; Média se $72 > S_r > 65$; Alta se $S_r < 65$

Tal como enunciado no Quadro Resumo (cf. tabela 19), os índices I_A , I_B e I_C , I_X , I_Y , I_Z e S/Cl fazem uso da fração molar dos elementos na biomassa e por isso deve ser efetuada a conversão dos dados, normalmente disponibilizados em mg/kg de biomassa. Para calcular a fração molar de cada elemento na biomassa, utiliza-se a sua massa molar (M). A conversão realiza-se calculando a razão entre a concentração do elemento (g/kg) na biomassa e a sua massa molar (M). O conjunto de massas molares utilizado nesta dissertação está disposto na tabela 19 e a conversão segue a fórmula da equação 32.

Tabela 19 – Massa molar (M) de alguns elementos importantes na caracterização de biomassas

Massa molar (g/mol)					
C	12,0	Cl	35,5	K	39,1
H	1,0	Al	27,0	Fe	55,8
N	14,0	Ca	40,1	Si	28,1
O	16,0	Mg	24,3	P	31,0
S	32,1	Na	23,0	Mn	54,9

$$elemento \left(\frac{mol}{kg} \right) = \frac{elemento (g/kg)}{M (g/mol)} \quad eq.(32)$$

Os índices $R_{b/a}$, R_S , F_U e S_R fazem uso da fração normalizada de óxidos na cinza. Para o cálculo da fração de óxidos na cinza, deve multiplicar-se as frações mássicas dos elementos (obtidas pela equação 33), pelos correspondentes fatores de conversão em óxidos, fornecidos na literatura (website[20]) e que são disponibilizados na tabela 20. Esse cálculo segue a fórmula da equação 34.

Tabela 20 – Massa molar (M) de alguns elementos importantes na caracterização de biomassas (website [20])

Fatores de conversão em óxidos	
Al_2O_3	1,89
CaO	1,4
MgO	1,66
Na_2O	1,35
K_2O	1,2
Fe_2O_3	1,43
Si_2O	2,14
P_2O_5	2,29

$$elemento (\% mássica) = \frac{elemento (mg/kg)}{10000} \quad eq.(33)$$

$$óxidos (\% mássica) = elemento (\% mássica) * f. conver. óxidos \quad eq.(34)$$

Para normalizar a fração de óxidos na base de cinza, deve dividir-se o valor obtido pela equação 34, pelo somatório de todas as frações dos vários óxidos e multiplicar por 100, tal como na fórmula da equação 35.

$$\text{fração normalizada de óxidos} = \frac{\text{óxidos}(\% \text{ mássica})}{(\sum \% \text{ óxidos})} * 100 \quad \text{eq.(35)}$$

8.1.6 Indicadores de concentração de elementos com base nos trabalhos de Obernberger

Uma vez que esta dissertação se foca exclusivamente nos efeitos problemáticos que as cinzas podem ter no decorrer da combustão, foram selecionados os principais indicadores de referência, baseados nos trabalhos de Obernberger (1997), que se expõem na tabela 21.

Tabela 21 – Limites de concentração de constituintes na biomassa e na cinza (Obernberger, 1997).

Elementos na biomassa ou na cinza	Concentração máxima e intervalos para combustão livre de problemas (%bs)	Problemas identificados se forem ultrapassados os limites
Cl (base biomassa)	<0,1	Corrosão
S (base biomassa)	<0,1	Corrosão
Ca (base cinza)	15-35	Baixos pontos de fusão, <i>slagging</i>
Mg (base cinza)	>2,5	Baixos pontos de fusão, <i>slagging</i>
K (base cinza)	<7,0	Baixos pontos de fusão, <i>slagging</i> , formação de depósitos e corrosão
Na (base cinza)	<0,6	Baixos pontos de fusão, <i>slagging</i> , formação de depósitos e corrosão

Estes indicadores baseiam-se nos valores da fração mássica na base de cinzas ou na base de biomassa, e por isso foram usados, para o seu cálculo, os mesmos métodos de conversão descritos no capítulo 8.1.5.

8.1.7 Modelação de equilíbrios químicos na combustão de biomassa e cinzas por FactSage™

O *software* utilizado para desenvolver a modelação das reações de combustão nesta dissertação foi o FactSage™ 6.4, disponibilizado no LNEG. O módulo utilizado para a simulação foi o “Equilib”, um módulo que permite utilizar o princípio da minimização da energia de Gibbs para calcular a concentração das espécies químicas obtidas. As bases de dados usadas foram a FactPS, FToxid, FTSalt (licença adquirida pelo LNEG no âmbito do projeto BiomAshTech). A FactPS é uma base de dados de substâncias puras, a FToxid, uma base de dados de soluções e compostos de óxidos e a FTSalt, uma base de dados com soluções e compostos de sais. A interface do *software* está ilustrada na Figura 32.

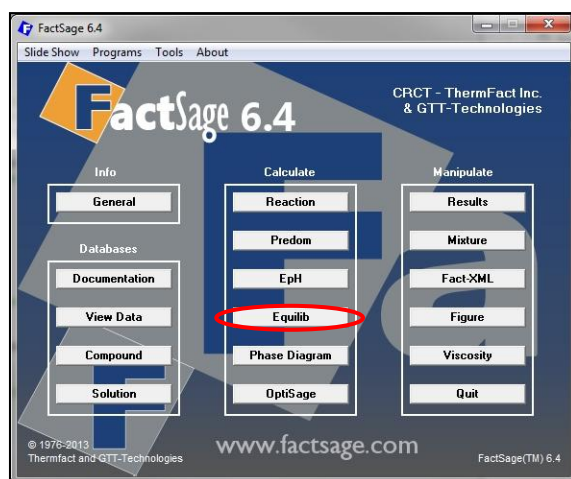


Figura 32 – Interface do *software* FactSageTM e o módulo “Equilib”.

A modelação das reações que ocorrem num processo de combustão requer a introdução dos reagentes, neste caso, a composição elementar das amostras de biomassa e o ar de combustão. As condições de atmosfera e pressão de interesse podem também ser escolhidas pelo utilizador. Para a obtenção da quantidade de ar necessário à reação de combustão em condições estequiométricas, procedeu-se ao cálculo do oxigénio e corrigiram-se as frações de oxigénio e azoto do ar, tendo em conta a presença destes elementos na biomassa. Para tal, consideram-se as principais reações de combustão descritas pelas equações 36, 37 e 38.



- Com base na composição mássica da biomassa, determinou-se a composição molar (mol/kg) de carbono (C), hidrogénio (H), enxofre (S) e oxigénio (O), considerando 1kg de combustível, recorrendo à sua massa molar (M) (cf. equação 39).

$$elemento(mol/kg) = \frac{(\%mássica)}{M(g/mol)} * 10 \quad \text{eq.(39)}$$

Tabela 22 – Massas molares (M) dos elementos considerados para o cálculo do ar de combustão.

Elemento	Massa molar (g/mol)
C	12
H	1
S	32
O	16

- Calculou-se a quantidade de ar (g/kg de combustível), considerando-se que a fração de O_2 corresponde a 20,95% do ar (a 25°C) e para o resto dos constituintes do ar assumiu-se a composição da tabela 23.
- Para modelação utilizou-se uma quantidade de ar (g) por kg de combustível equivalente a um excesso de ar de 50%.

Tabela 23 – Composição do ar para cálculo do ar de combustão (website [18]).

Constituintes	Fração mássica (%)
O_2 (oxigénio)	20,95%
N_2 (azoto)	78,08%
Ar (árgon)	0,94%
CO_2 (dióxido de carbono)	0,03%
TOTAL	100,00%

8.1.7.1 Utilização da interface do *software* FactSage™

- Introdução dos reagentes anteriormente calculados (g/kg de combustível) no menu “*Reactants*”.
- No “*Menu – Equilib*” seleccionar quais os tipos de produtos que se pretende visualizar: “*gas*”, “*liquid*”, “*solid*”. Podem definir-se os intervalos de temperatura e o passo de temperatura que se pretendem testar, como por exemplo, uma combustão entre os 50 e 1000°C com um passo de 50°C. Na análise realizada nesta dissertação não se consideram compostos com concentração inferior a 0,05g/kg de biomassa.

9. Resultados e discussão

9.1 Caracterização físico-química da biomassa

Na Tabela 24 apresentam-se os dados de caracterização das biomassas em estudo, fornecidas pelo projeto BiomAshTech do LNEG. Os parâmetros são apresentados em base seca (bs) e base seca sem cinzas (bssc) por forma a permitir uma melhor comparação.

Tabela 24 – Análise imediata, Poder Calorífico e análise elementar das amostras de biomassa (Fonte: 2º Relatório BiomAshTech – LNEG; Lopes, 2014).

		BAT 2		BAT2A		BAT 3		BAT 4	
		Casca/Miolo Amêndoa		Casca de Amêndoa		Bagaço/Caroço de Azeitona		Caroço de Azeitona	
Análise imediata									
Humidade ca	%	6,38		6,70		7,43		13,35	
		bs	bssc	bs	bssc	bs	bssc	bs	bssc
Cinzas	%	1.90	-	0.55	-	7.23	-	1.39	-
Matéria volátil	%	83.1	84.7	83.3	83.7	74.7	80.5	81.8	83.0
Carbono Fixo	%	15.0	15.3	16.2	16.3	18.1	19.5	16.8	17.0
Análise elementar									
C	%	55.0	56.1	50.4	50.7	51.0	55.0	55.0	55.8
H	%	6.8	7.0	6.2	6.2	6.4	6.9	6.8	6.9
N	%	1.4	1.4	0.2	0.2	1.5	1.6	0.6	0.6
O	%	34.7	35.3	42.5	42.8	33.4	36.0	36.1	36.6
S	%	0.06	0.06	0.008	0.008	0.12	0.13	0.03	0.03
Cl	%	0.011	0.011	0.009	0.009	0.310	0.334	0.050	0.051
Poder calorífico									
PCS	MJ/kg	23.7	24.2	20.3	20.4	20.7	22.3	22.6	22.9
PCI	MJ/kg	22.2	22.6	19.0	19.1	19.3	20.8	21.1	21.4

Verificou-se uma grande proximidade entre os valores obtidos nesta análise e os valores médios de composição identificados na bibliografia consultada (cf. capítulo 4.3). A análise dos dados obtidos permite verificar que:

- ➔ O bagaço/caroço de azeitona (BAT3) apresenta o teor de cinzas mais elevado das biomassas em estudo, 7,23% (bs). Por comparação, a amostra BAT4, de caroço de azeitona, que resulta do descaroçamento do bagaço, apresenta um teor em cinza 5,2 vezes menor (1,39% bs). Este facto indica que o caroço de azeitona possui uma menor concentração de elementos inorgânicos que o bagaço de azeitona. Por comparação com os estudos de referência investigados na bibliografia verifica-se que a BAT2A e BAT4 possuem valores muito próximos do teor de cinza encontrado na literatura. Contudo, verificou-se que o teor de cinzas da amostra BAT3 (7,23% bs) é

claramente superior aos valores de teor de cinzas detetado em biomassas semelhantes noutros estudos ($\approx 4,4\%$ bs).

- ➔ Verifica-se que a presença de miolo de amêndoa na mistura BAT2 (casca/miolo de amêndoa) tem bastante influência no teor de cinza, uma vez que o valor é 3,5 vezes superior ao teor de cinza na amostra BAT2A, somente constituída por casca de amêndoa (1,90% vs. 0,55% bs).
- ➔ A fração de matéria volátil é muito semelhante nas diferentes biomassas em estudo (varia entre 80,5% e 84,7% bssc), sendo o valor mais elevado o da mistura de casca/miolo de amêndoa, o que se pode dever à existência de óleo do miolo de amêndoa.
- ➔ Verifica-se que o teor de carbono fixo é muito semelhante nas diferentes biomassas (varia entre 15,3 – 19,5% bssc), sendo o valor mais elevado o da mistura bagaço/carço de azeitona.
- ➔ O poder calorífico inferior (bssc) varia entre os 19,1 MJ/kg da casca de amêndoa (BAT2A) e os 22,6 MJ/kg da mistura de casca de amêndoa/miolo (BAT2). Assim, deduz-se que a presença de miolo de amêndoa na mistura da casca/miolo (BAT2) incrementa o poder calorífico o que pode dever-se à presença de óleo do miolo de amêndoa. Por comparação com os PCI obtidos na bibliografia, verifica-se que todas as amostras em estudo têm valores semelhantes à média dos estudos de referência, à exceção da amostra de carço de azeitona (BAT4) que aparenta possuir um valor de PCI elevado quando comparada com outras amostras semelhantes de carço de azeitona.
- ➔ Verifica-se que o carço de azeitona (BAT4) possui um poder calorífico inferior (bs) maior que a mistura bagaço/carço de azeitona (BAT3). No entanto essa diferença diminui quando a comparação é feita em bssc, uma vez que o teor de cinza no bagaço/carço (BAT3) é bastante superior ao do carço (BAT4). Este facto evidencia a influência do teor de cinzas no poder calorífico da biomassa.
- ➔ Por comparação com os parâmetros limitantes para a Certificação BiomaSUD para casca de amêndoa e carço de azeitona (cf. Tabela 9 e Tabela 11) verifica-se que: a casca de amêndoa cumpre todos os limites correspondentes à classe A da certificação BiomaSUD; o carço de azeitona cumpre apenas os requisitos correspondentes à classe B do mesmo selo, pois falha os limites da classe A correspondentes ao teor de N (deveria ser $\leq 0,4$ (bs) mas é de 0,6%) e o teor de Cl (deveria ser $\leq 0,04$ (bs) mas é de 0,05%). Assim, tanto a casca de amêndoa (BAT2A) como o carço de azeitona (BAT4) estariam de acordo com os parâmetros limitantes para a certificação BiomaSUD. Verifica-se que a presença de miolo de amêndoa, juntamente com a casca de amêndoa, faz com que seja ultrapassado o limite do teor de N na biomassa indicado pelas classes A e B (deveria ser $\leq 0,6$ (bs) para a classe A ou $\leq 1,2$ para a classe B, mas é de 1,4%), situação que invalidaria a sua certificação com o selo de qualidade BiomaSUD.

→ Por comparação com os parâmetros limitantes para a Certificação A1 da ENplus (cf. Tabela 9 e Tabela 11) verifica-se que: o limite para a fração de cinza ($\leq 0,7\%$ bs) é ultrapassado por todas as biomassas em estudo, exceto a casca de amêndoa (BAT2A) (0,55%); o limite para o azoto ($\leq 0,3\%$ bs) é ultrapassado por todas as biomassas em estudo, excepto a casca de amêndoa (BAT2A) (0,2%); o limite para o enxofre ($\leq 0,03\%$ bs) é ultrapassado pelas misturas de biomassa mas não pela casca de amêndoa (BAT2A) (0,008%) e pelo caroço de azeitona (BAT4) (0,03%); o limite para a fração de cloro ($\leq 0,02\%$ bs) é ultrapassado pelos dois tipos de biomassa de azeitona (BAT3 com 0,31% e BAT4 com 0,05%), mas não pela casca/miolo de amêndoa (BAT2) (0,011%) e pela casca de amêndoa (BAT2A) (0,009%). Assim, apenas a casca de amêndoa (BAT2A) apresenta concordância com os parâmetros limitantes mais críticos da certificação A1 da ENplus, embora este selo específico para biomassa derivada de madeira não se possa aplicar.

Para entender a importância relativa das frações de cinza e humidade no poder calorífico das biomassas, simulou-se o seu incremento em cada uma das amostras e verificou-se o seu impacto no Poder Calorífico Inferior (PCI) e no Poder Calorífico Superior (PCS).

Na Figura 33 ilustra-se a influência da fração de cinza em cada biomassa em estudo no seu PCI. Foi simulado um incremento no teor de cinza até 15%.

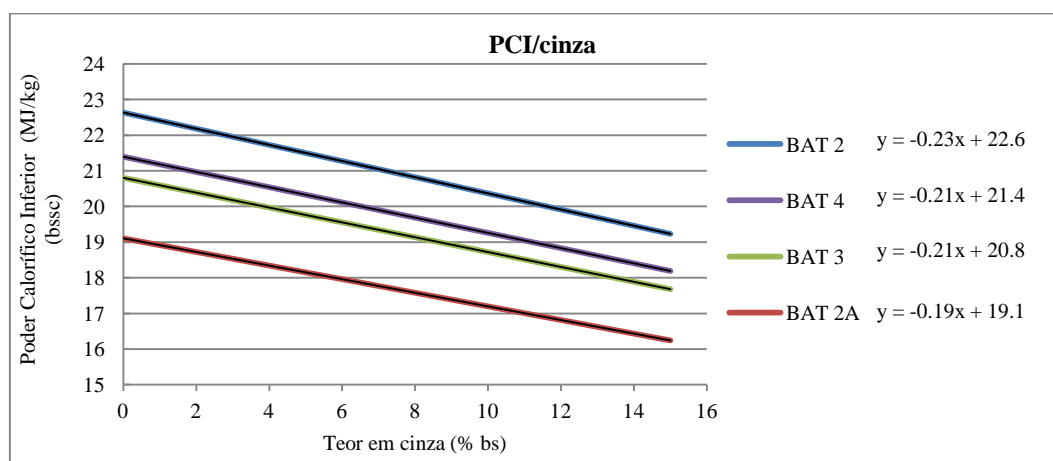


Figura 33 – Influência da fração de cinza no PCI.

Verifica-se que à medida que o teor de cinza aumenta o PCI vai diminuindo. Os declives das curvas apresentadas na Figura 33 correspondem à diminuição do PCI de cada biomassa quando o seu teor de cinza aumenta 1%. As variações de PCI por cada 1% de cinza vão desde 190kJ/kg para a casca de amêndoa, até 230kJ/kg para a mistura de miolo/casca de amêndoa.

Na Figura 34 ilustra-se a influência da fração de humidade em cada biomassa em estudo sobre o seu poder calorífico superior (PCS). Foi simulado um incremento no teor de humidade até 50% e verificou-se que a um aumento da humidade corresponde uma diminuição do PCS das biomassas.

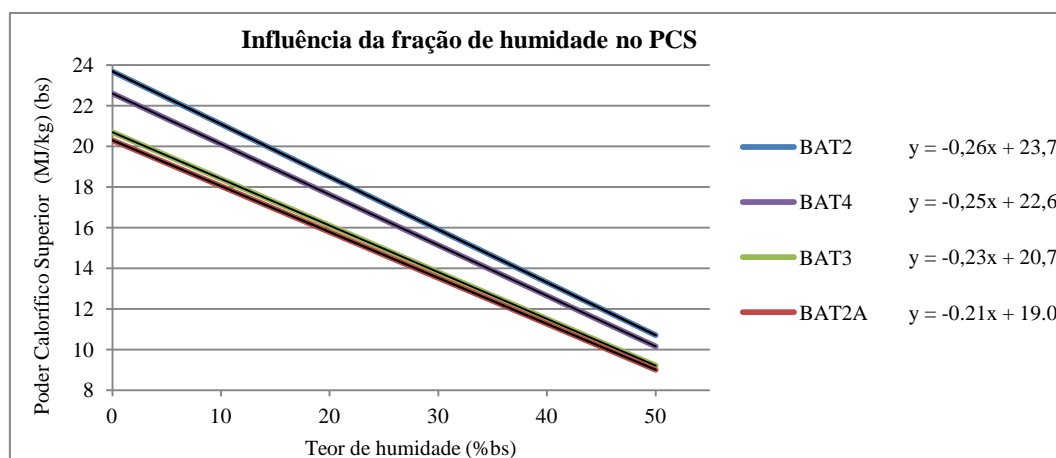


Figura 34 – Influência da fração de humidade no PCS.

Os declives das curvas apresentadas na Figura 34 correspondem à diminuição do PCS de cada biomassa quando o seu teor de humidade aumenta 1%. Essa diminuição varia entre os 210kJ/kg para a casca de amêndoa e os 260kJ/kg para a mistura de miolo e casca de amêndoa.

Na Figura 35 apresenta-se a concentração dos elementos inorgânicos maioritários Al, Ca, Mg, Na, K, Fe, Si e P, presentes nas biomassas em estudo.

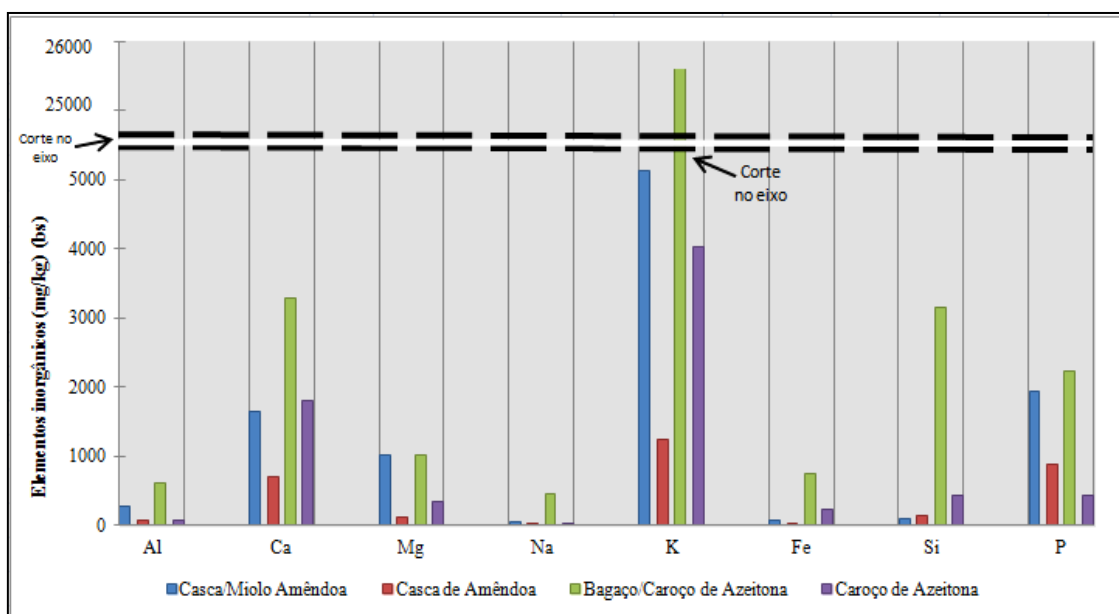


Figura 35 – Elementos inorgânicos maioritários presentes nas biomassas em estudo.

Efetuuou-se a comparação da composição das biomassas em estudo com os valores médios encontrados na literatura para biomassas equivalentes (cf. capítulo 4.3). Os estudos de referência para as biomassas

derivadas de amêndoa (BAT2 e BAT2A) são os da Norma ISO 17225-1, do Manual do selo de qualidade BiomaSUD (2013), e dos autores Jenkins (1998) e Elleuch (2013). Para as biomassas derivadas de azeitona (BAT3 e BAT4) os estudos de referência são os do Manual do selo de qualidade BiomaSUD (2013), e os dos autores Miranda *et al.*, (2006), Freitas (2007) e Sensoz *et al.*, (2005). Os valores obtidos para 3 das amostras em estudo apresentam algumas diferenças quando comparados com os valores encontrados nesses estudos:

- A BAT2A, casca de amêndoa, apresenta valores de Si inferiores e valores mais elevados de P, quando comparados com os valores encontrados na bibliografia.
- A BAT3, bagaço/caroço de azeitona, apresenta valores bastante diferentes dos identificados na bibliografia (ISO 17225-1). Apresenta valores mais baixos de Al, Ca, Mg e Fe e um valor de K acima do valor identificado na ISO 17225-1 para uma biomassa idêntica.
- A BAT4, caroço de azeitona, quando comparada com os valores encontrados na bibliografia, apresenta valores baixos de Al e de K, mas teores de Ca mais elevados que os da ISO 17225-1 para uma biomassa idêntica.

Muitas publicações optam por apresentar o teor dos elementos maioritários sob forma de óxidos na base de cinza. Estes óxidos, constituintes de cinzas, são: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , K_2O , Na_2O , MgO , Si_2O e P_2O_5 . Para a comparação da constituição de cinzas em termos de óxidos optou-se por apresentar uma constituição normalizada para 100%, uma vez que a análise foi feita na biomassa, sendo depois efetuada a conversão para a base de cinza. Não se conhecem, por esta razão, outros possíveis constituintes da cinza como o CO_2 de possíveis carbonatos ou o SO_3 de possíveis sulfatos. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 36, 37, 38 e 39.

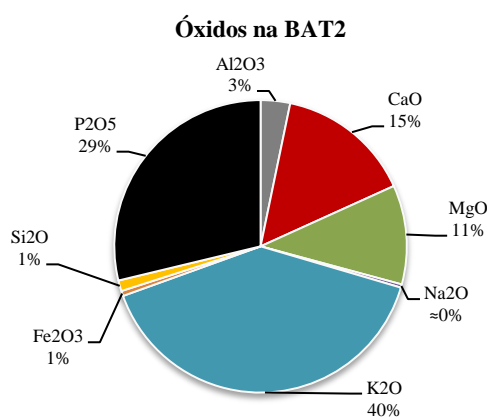


Figura 36 – Óxidos em cinzas de casca/miolo de amêndoa.

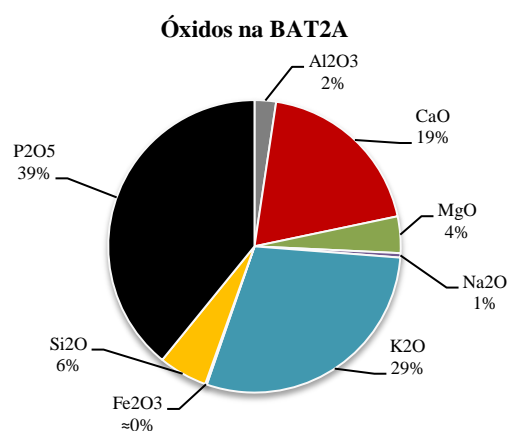


Figura 37 – Óxidos em cinzas de casca de amêndoa.

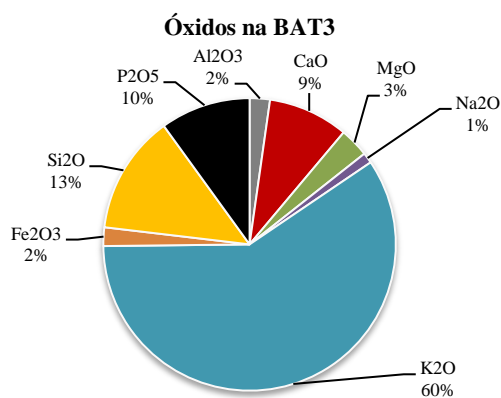


Figura 38 – Óxidos em cinzas de bagaço/carço de azeitona.

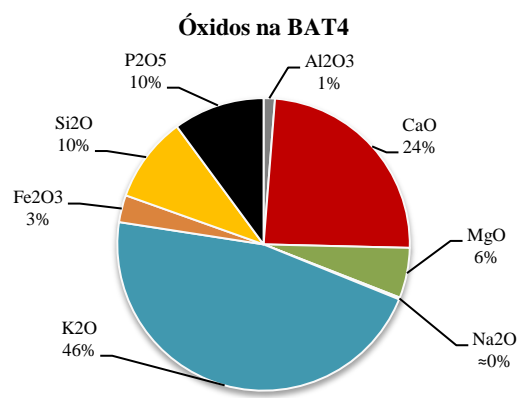


Figura 39 – Óxidos em cinzas de caroço de azeitona.

Pode observar-se que o K₂O e o P₂O₅ têm uma presença muito destacada nas cinzas de biomassa de casca/miolo e casca de amêndoa. Na cinza de bagaço/carço de azeitona os óxidos mais importantes são o K₂O e o Si₂O. Na cinza de caroço de azeitona os óxidos mais importantes são o K₂O e CaO.

Com base na composição em óxidos é possível classificar as cinzas de biomassa de acordo com a sua acidez. Para tal recorreu-se ao diagrama ternário de composição, Figura 40, onde foram localizadas as diferentes cinzas em estudo.

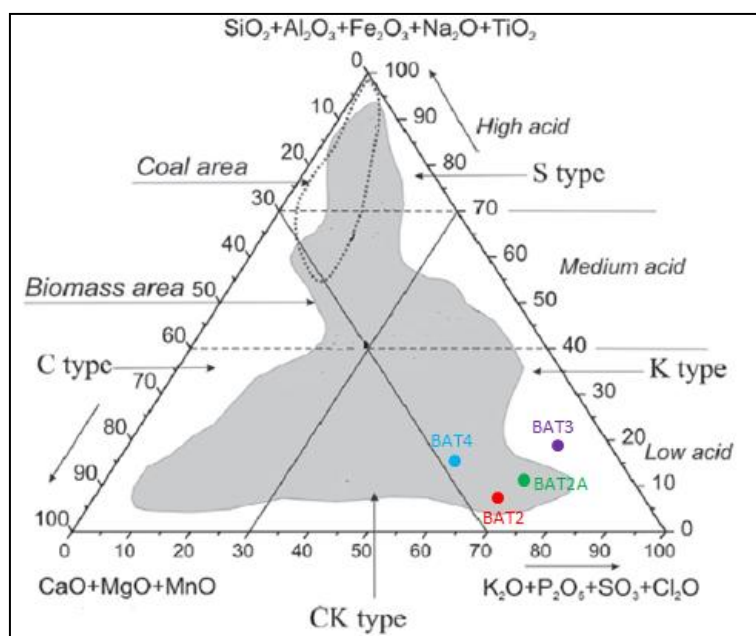


Figura 40 – Diagrama ternário de composição de cinzas de biomassa para a classificação de acidez (adaptado de Vassilev *et al.*, 2013).

Todas as cinzas das biomassas em estudo se podem classificar como sendo do tipo K, subcategoria K-LA, isto é, podem ser classificadas como de baixa acidez, embora a amostra de caroço de azeitona se aproxime da zona “CK” devido a um maior conteúdo em CaO. Todas as cinzas, à exceção do bagaço de azeitona, se encontram dentro da área/mancha que assinala os valores típicos de biomassa. Estas biomassas possuem por norma temperaturas moderadas/baixas de fusão (Vassilev *et al.*, 2012). Esta classificação está de acordo com o expectável, segundo os estudos de Vassilev *et al.*, (2012), autor que também identifica a casca de amêndoa e o bagaço de azeitona como pertencentes à categoria K-LA.

9.2 Análise mineralógica das cinzas de biomassa produzidas em laboratório

9.2.1 Análise por espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Foram realizadas análises FTIR em 12 amostras correspondentes às cinzas das quatro biomassas produzidas às temperaturas de 550°C, 850°C e 1000°C. A análise dos espectros obtidos permitiu identificar um conjunto de bandas características no espectro de infravermelho correspondentes a diferentes grupos funcionais. Esses grupos funcionais foram identificados por comparação com as bandas FTIR, características de grupos funcionais inorgânicos (Gadsden, 1975), para cada comprimento de onda (cm^{-1}).

A interpretação de espectros FTIR é complexa, em especial para materiais contendo vários compostos como as cinzas, uma vez que as bandas não têm uma correspondência unívoca com um grupo funcional apenas.

Interessa ressaltar que na análise de espectros FTIR, a zona do espectro superior a 2000 cm^{-1} , corresponde exclusivamente à deteção de humidade na amostra, e por isso não é alvo de interpretação. A presença de humidade nas cinzas pode dever-se à sua hidratação por exposição à humidade do ar. A zona próxima dos 1600 cm^{-1} também não foi alvo de análise uma vez que essa zona do espectro corresponde a compostos com pouco interesse para a análise aqui realizada (e.g. nitratos). Interessa ainda referir a dificuldade inerente à interpretação dos espectros, uma vez que estes não possuem a mesma escala no eixo correspondente à transmitância (%T), e variam de amostra para amostra, não tendo sido possível pré-definir uma escala fixa no *software* do espectrómetro Spectrum 65 FT-IR da marca PerkinElmer.

Os espectros FTIR são apresentados nas Figuras 41 a 44. Para facilitar a sua interpretação, a informação obtida por cruzamento com as bandas características de grupos funcionais inorgânicos (cf. Anexo 12.3; Gadsden, 1975) é resumida nas tabelas 25 a 28. Em primeira análise interessa comparar os espectros das cinzas a várias temperaturas para cada biomassa e identificar se a alteração das bandas podem corresponder a compostos prováveis e fenómenos espectáveis com a elevação de temperatura das cinzas.

BAT2 – Cinza de casca/miolo de amêndoa

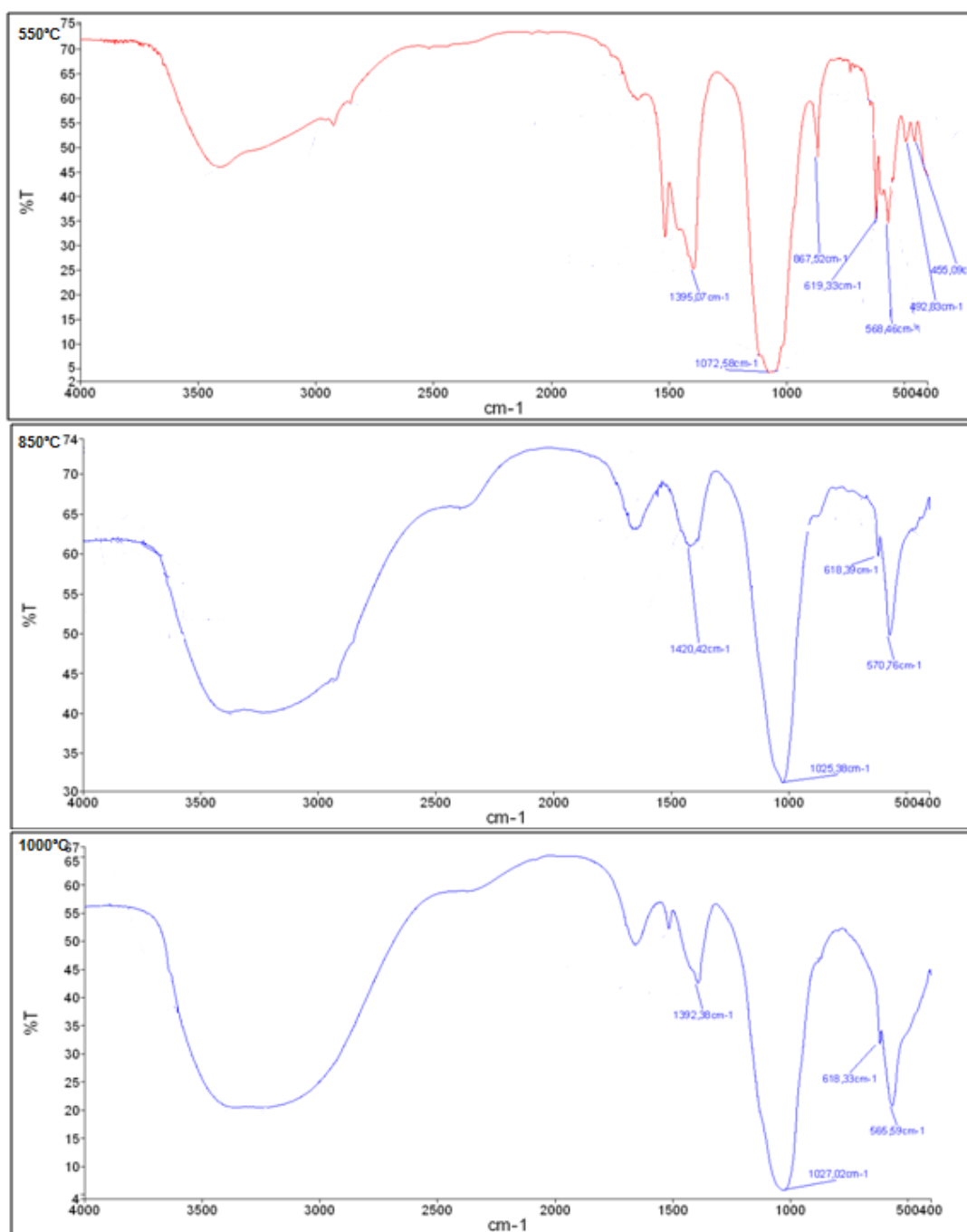


Figura 41 – FTIR das cinzas BAT2 de 550°C, 850°C e 1000°C.

Por comparação dos espectros FTIR correspondentes às cinzas de casca/miolo de amêndoa a diferentes temperaturas, na Figura 41, foi possível verificar alterações significativas nas bandas.

Para as cinzas da BAT2 verificou-se que as bandas mais fortes a 550°C estão localizadas a 1395 cm^{-1} (CO_3^{2-}), 1073 cm^{-1} (CO_3^{2-} ; M-OH; PO_4^{3-} ; Silicatos; SO_4^{2-}), 619 cm^{-1} (ClO_3^- ; FeO_4^{2-} ; M-OH; SO_3^{2-} ; SO_4^{2-}) e 568 cm^{-1} (PO_4^{3-} ; SO_4^{2-}).

As bandas com leituras mais fortes nas cinzas de 850°C estão localizadas a 1420 cm^{-1} (CO_3^{-2}), 1025 cm^{-1} (ClO_3^- ; CO_3^{-2} ; M-OH; PO_4^{-3} ; Silicatos; SO_3^{-2} ; SO_4^{-2}) e 570 cm^{-1} (PO_4^{-3} ; SO_4^{-2}).

As bandas com leituras mais fortes nas cinzas de 1000°C estão localizadas a 1392 cm^{-1} (CO_3^{-2}), 1027 cm^{-1} (ClO_3^- ; CO_3^{-2} ; M-OH; PO_4^{-3} ; Silicatos; SO_3^{-2} ; SO_4^{-2}) e 565 cm^{-1} (PO_4^{-3} ; SO_4^{-2}).

Tabela 25 – Principais bandas no infravermelho de BAT2.

Comprimento de onda aproximado (cm^{-1})	Grupos funcionais possíveis								
BAT2 550°C	ClO_3^-	CO_3^{-2}	FeO_4^{-2}	M-OH	PO_4^{-3}	Silicatos	SiO_3	SO_3^{-2}	SO_4^{-2}
1395		X							
1073		X		X	X	X			X
868		X	X	X		X			
619	X		X	X				X	X
568					X				X
492	X				X	X	X	X	
455	X				X	X	X	X	
BAT2 850°C	ClO_3^-	CO_3^{-2}	FeO_4^{-2}	M-OH	PO_4^{-3}	Silicatos	SiO_3	SO_3^{-2}	SO_4^{-2}
1420		X							
1025	X	X		X	X	X		X	X
618	X		X	X				X	X
570					X				X
BAT2 1000°C	ClO_3^-	CO_3^{-2}	FeO_4^{-2}	M-OH	PO_4^{-3}	Silicatos	SiO_3	SO_3^{-2}	SO_4^{-2}
1392		X							
1027	X	X		X	X	X		X	X
618	X		X	X				X	X
565					X				X

Na Tabela 25 sistematizam-se as principais bandas detetadas por FTIR nas cinzas de casca/miolo de amêndoa às diferentes temperaturas em análise. As principais alterações registadas com o aumento da temperatura foram:

- Entre os 550°C e os 850°C desaparecem as bandas próximas de 1072, 867, 492 e 455 cm^{-1} . Estes correspondem a perdas generalizadas em todos os grupos funcionais, com destaque para os grupos ClO_3^- , CO_3^{-2} , PO_4^{-3} e SiO_3 . A banda próxima dos 1400 cm^{-1} sofre também uma forte redução, revelando a perda de CO_3^{-2} . Surge a 850°C uma banda a 1025 cm^{-1} , correspondente a um possível incremento na concentração dos grupos funcionais de M-OH, SO_3^{-2} e SO_4^{-2} .
- Entre 850°C e 1000°C as diferenças nos espectros são poucas, o que revela que existem poucas alterações na constituição da cinza. No entanto, é possível verificar uma intensificação das bandas próximas de 1027 cm^{-1} e 565 cm^{-1} , com possível correspondência a ganhos na concentração de PO_4^{-3} , Silicatos e SO_4^{-2} .

BAT2A – Cinza de casca de amêndoa

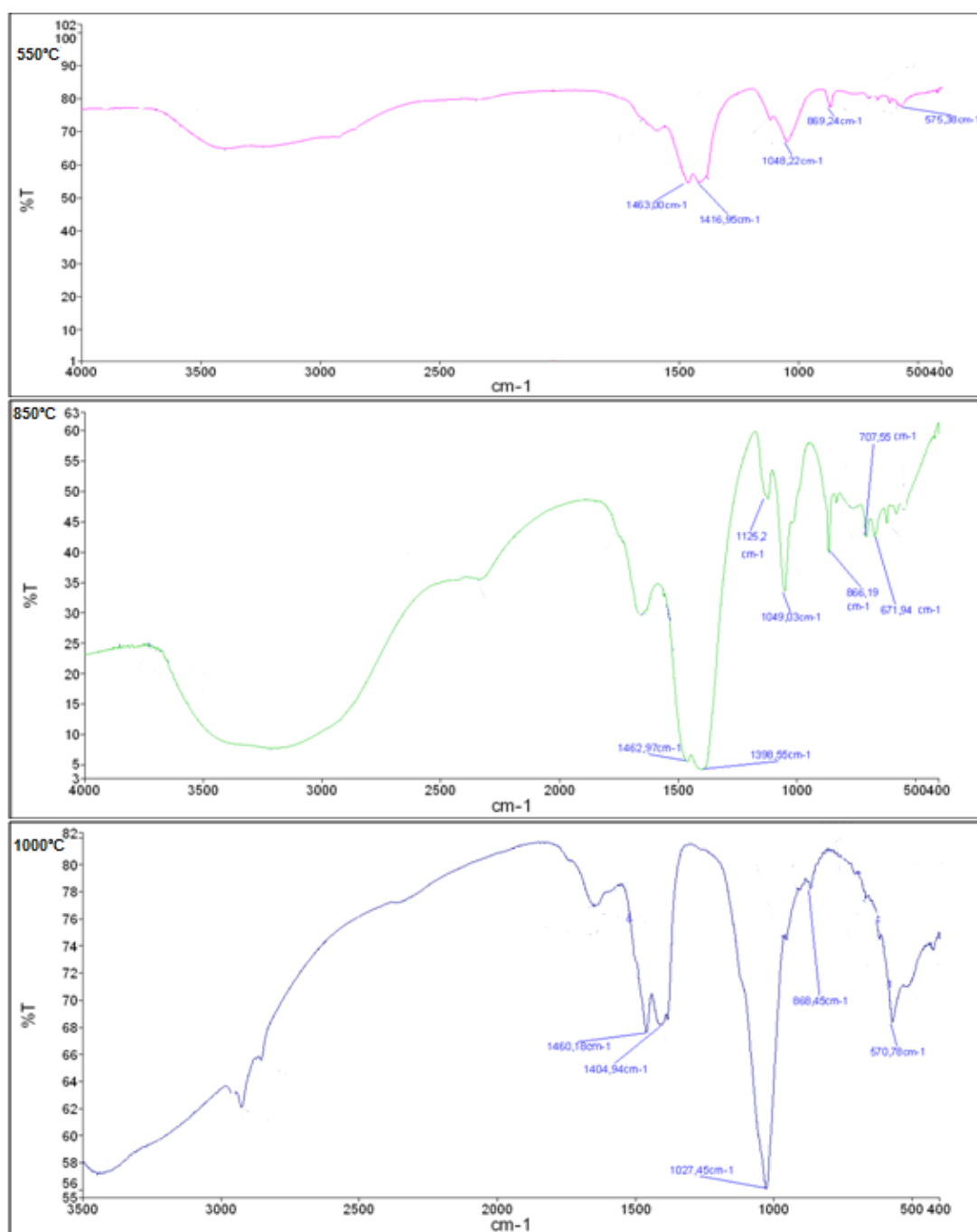


Figura 42 – FTIR das cinzas BAT2A de 550°C, 850°C e 1000°C.

Por comparação dos espectros correspondente às cinzas de casca de amêndoa a diferentes temperaturas, na Figura 42, foi possível constatar que as bandas se alteraram para diferentes temperaturas.

No caso das cinzas da BAT2A verificou-se que as bandas mais fortes a 550°C estão localizadas a 1416 cm⁻¹ (CO₃⁻²), 1048 cm⁻¹ (ClO₃⁻; CO₃⁻²; M-OH; PO₄⁻³; Silicatos; SO₃⁻²; SO₄⁻²) e 869 cm⁻¹ (CO₃⁻²; FeO₄⁻²; M-OH; Silicatos; SO₄⁻²).

As bandas com leituras mais fortes nas cinzas de 850°C estão localizadas a 1463 cm^{-1} (CO_3^{-2}), 1398 cm^{-1} (CO_3^{-2}), 1049 cm^{-1} (ClO_3^- ; CO_3^{-2} ; M-OH; PO_4^{-3} ; Silicatos; SO_3^{-2} ; SO_4^{-2}) e 866 cm^{-1} (CO_3^{-2} ; FeO_4^{-2} ; M-OH; Silicatos; SO_4^{-2}).

As bandas com leituras mais fortes nas cinzas de 1000°C estão localizadas a 1460 cm^{-1} (CO_3^{-2}), 1405 cm^{-1} (CO_3^{-2}), 1027 cm^{-1} (ClO_3^- ; CO_3^{-2} ; M-OH; PO_4^{-3} ; Silicatos; SO_3^{-2} ; SO_4^{-2}) e 571 cm^{-1} (PO_4^{-3} ; SO_4^{-2}).

Tabela 26 – Principais bandas no infravermelho em cinzas de BAT2A

Comprimento de onda aproximado (cm^{-1})	Grupos funcionais possíveis								
BAT2A 550°C	ClO_3^-	CO_3^{-2}	FeO_4^{-2}	M-OH	PO_4^{-3}	Silicatos	SiO_3	SO_3^{-2}	SO_4^{-2}
1463		X							
1416		X							
1048	X	X		X	X	X		X	X
869		X	X	X		X			
575					X				X
BAT2A 850°C	ClO_3^-	CO_3^{-2}	FeO_4^{-2}	M-OH	PO_4^{-3}	Silicatos	SiO_3	SO_3^{-2}	SO_4^{-2}
1463		X							
1398		X							
1125				X					X
1049	X	X		X	X	X		X	X
866		X	X	X		X			
707	X	X		X					
671		X		X					
BAT2A 1000°C	ClO_3^-	CO_3^{-2}	FeO_4^{-2}	M-OH	PO_4^{-3}	Silicatos	SiO_3	SO_3^{-2}	SO_4^{-2}
1460		X							
1405		X							
1027	X	X		X	X	X		X	X
868		X	X	X		X			
571					X				X

Na Tabela 26 sistematizam-se as principais bandas detetadas por FTIR nas cinzas de casca de amêndoa às diferentes temperaturas em análise. As principais alterações registadas com o aumento da temperatura foram:

- Entre os 550°C e 850°C não se verifica o desaparecimento de qualquer banda significativa. Por outro lado surgem bandas a 707 e 671 cm^{-1} . Estes poderão corresponder a ganhos na concentração de M-OH e SO_4^{-2} . Regista-se ainda uma intensificação na leitura da banda a 1125 cm^{-1} , possivelmente indicando o aumento da concentração dos grupos funcionais M-OH e SO_4^{-2} .
- Entre 850°C e 1000°C desaparecem as bandas a 1125, 707 e 671 cm^{-1} . Estes poderão corresponder a perdas nos grupos funcionais de CO_3^{-2} , SO_4^{-2} e M-OH. As bandas próximas de 1400 cm^{-1} apresentam também fortes reduções na leitura, o que reforça os indícios da perda de CO_3^{-2} . Surge a banda a 571 cm^{-1} . Esta pode corresponder a um aumento da concentração de SO_4^{-2} e PO_4^{-3} . Regista-se também uma considerável intensificação da leitura próxima dos 1027 cm^{-1} , o que poderá corresponder ao incremento na concentração de M-OH, SO_3^{-2} e SO_4^{-2} .

BAT3 – Cinza de bagaço/carroço de azeitona

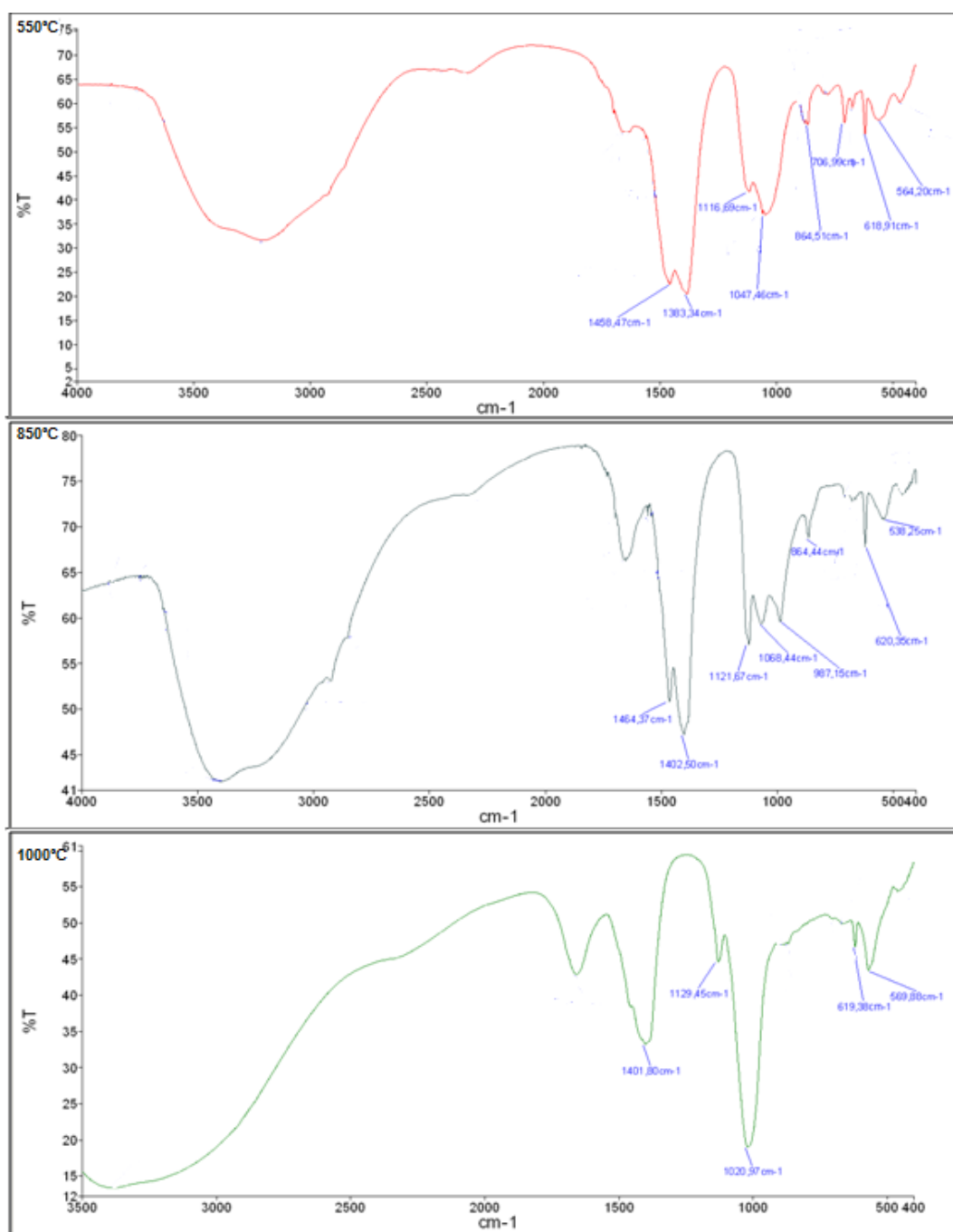


Figura 43 – FTIR das cinzas BAT3 de 550°C, 850°C e 1000°C.

Por comparação dos espectros correspondentes às cinzas de bagaço/carroço de azeitona para várias temperaturas, na Figura 43, foi possível identificar alterações nas bandas entre as várias temperaturas.

Para as cinzas da BAT3 verificou-se que as bandas mais fortes a 550°C estão localizadas a 1458 cm⁻¹ (CO₃²⁻), 1383 cm⁻¹ (CO₃²⁻), 1047 cm⁻¹ (ClO₃⁻; CO₃²⁻; M-OH; PO₄³⁻; Silicatos; SO₃²⁻; SO₄²⁻) e 619 cm⁻¹ (ClO₃⁻; FeO₄²⁻; M-OH; SO₃²⁻; SO₄²⁻).

As bandas com leituras mais fortes nas cinzas de 850°C estão localizadas a 1464 cm^{-1} (CO_3^{-2}), 1402 cm^{-1} (CO_3^{-2}), 1122 cm^{-1} (M-OH; SO_4^{-2}), 987 cm^{-1} (ClO_3^- ; M-OH; PO_4^{-3} ; Silicatos; SiO_3 ; SO_3^{-2} ; SO_4^{-2}) e 620 cm^{-1} (ClO_3^- ; FeO_4^{-2} ; M-OH; SO_3^{-2} ; SO_4^{-2}).

As bandas com leituras mais fortes nas cinzas de 1000°C estão localizadas a 1402 cm^{-1} (CO_3^{-2}), 1021 cm^{-1} (ClO_3^- ; CO_3^{-2} ; M-OH; PO_4^{-3} ; Silicatos; SO_3^{-2} ; SO_4^{-2}) e 569 cm^{-1} (PO_4^{-3} ; SO_4^{-2}).

Tabela 27 – Principais bandas no infravermelho em cinzas de BAT3.

Comprimento de onda aproximado (cm^{-1})	Grupos funcionais possíveis								
BAT3 550°C	ClO_3^-	CO_3^{-2}	FeO_4^{-2}	M-OH	PO_4^{-3}	Silicatos	SiO_3	SO_3^{-2}	SO_4^{-2}
1458		X							
1383		X							
1116				X					X
1047	X	X		X	X	X		X	X
864		X	X	X		X			
707	X	X		X					
619	X		X	X				X	X
564					X				X
BAT3 850°C	ClO_3^-	CO_3^{-2}	FeO_4^{-2}	M-OH	PO_4^{-3}	Silicatos	SiO_3	SO_3^{-2}	SO_4^{-2}
1464		X							
1403		X							
1122				X					X
1068		X		X	X	X			X
987	X			X	X	X	X	X	X
864		X	X	X		X			
620	X		X	X				X	X
568					X				
BAT3 1000°C	ClO_3^-	CO_3^{-2}	FeO_4^{-2}	M-OH	PO_4^{-3}	Silicatos	SiO_3	SO_3^{-2}	SO_4^{-2}
1402		X							
1129				X					X
1021	X	X		X	X	X		X	X
619	X		X	X				X	X
569					X				X

Na Tabela 27 sistematizam-se as principais bandas detetadas por FTIR nas cinzas de bagaço/caroco de azeitona às diferentes temperaturas em análise. As principais alterações registadas com o aumento da temperatura foram:

- Entre os 550°C e os 850°C desaparecem as bandas a 1047 e 707 cm^{-1} . Estes poderão corresponder a perdas generalizadas em quase todos os grupos funcionais, possivelmente com destaque para os grupos de ClO_3^- e CO_3^{-2} . Por outro lado surgem bandas a 1068 e 987 cm^{-1} . Estes deverão corresponder essencialmente a ganhos na concentração de M-OH, PO_4^{-3} , silicatos e SO_4^{-2} . Verifica-se ainda a intensificação das leituras próximas de 1121 cm^{-1} e de 987 cm^{-1} . Estes poderão corresponder a aumentos na concentração de M-OH, SO_4^{-2} , Silicatos e SiO_3 .
- Entre 850°C e 1000°C desaparecem as bandas a 1464, 1068, 987 e 864 cm^{-1} . Estes poderão corresponder a perdas nos grupos funcionais de CO_3^{-2} , FeO_4^{-2} , M-OH, PO_4^{-3} , silicatos e SiO_3 . Verifica-se ainda fortes reduções nas leituras próximas de 1400 cm^{-1} e de 1129 cm^{-1} , o que reforça

os indícios da perda de CO_3^{-2} e M-OH. Surge a banda a 1021 cm^{-1} . Esta pode corresponder a um aumento da concentração de silicatos, SO_3^{-2} ou SO_4^{-2} .

BAT4 – Cinza de caroço de azeitona

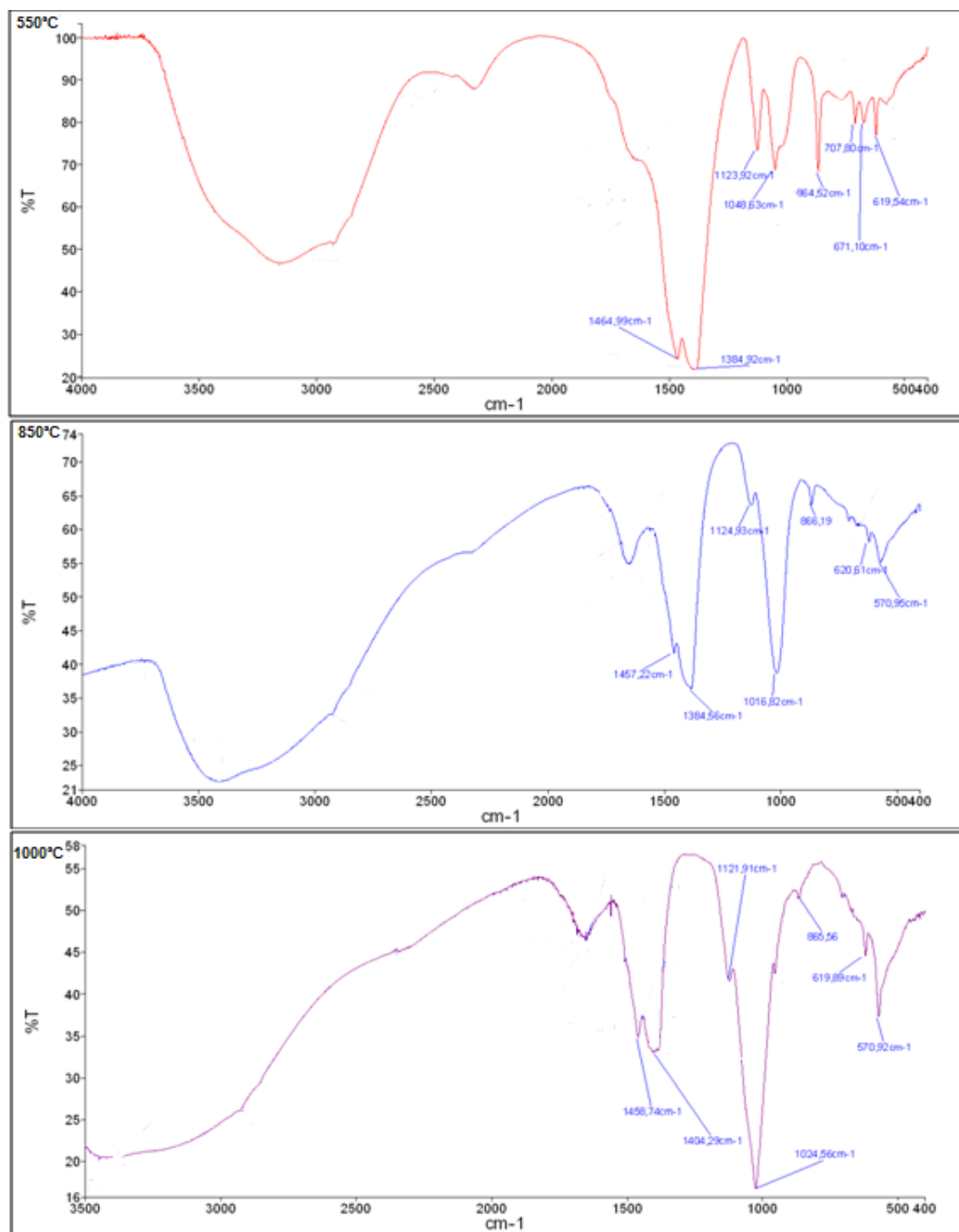


Figura 44 – FTIR das cinzas BAT4 de 550°C, 850°C e 1000°C.

Por comparação dos espectros correspondentes às cinzas de caroço de azeitona a diferentes temperaturas, na Figura 44, foi possível observar alteração de bandas com a evolução da temperatura.

Para as cinzas de BAT4 verificou-se que as bandas mais fortes a 550°C estão localizadas a 1464 cm^{-1} (CO_3^{-2}), 1385 cm^{-1} (CO_3^{-2}), 1123 cm^{-1} (M-OH; SO_4^{-2}), 1049 cm^{-1} (ClO_3^- ; CO_3^{-2} ; M-OH; PO_4^{-3} ; Silicatos; SO_3^{-2} ; SO_4^{-2}) e 865 cm^{-1} (CO_3^{-2} ; FeO_4^{-2} ; M-OH; PO_4^{-3} ; Silicatos; SO_3^{-2} ; SO_4^{-2}).

As bandas com leituras mais fortes nas cinzas de 850°C estão localizadas a 1385 cm^{-1} (CO_3^{-2}), 1017 cm^{-1} (ClO_3^- ; CO_3^{-2} ; M-OH; PO_4^{-3} ; Silicatos; SO_3^{-2} ; SO_4^{-2}) e 571 cm^{-1} (PO_4^{-3} ; SO_4^{-2}).

As bandas com leituras mais fortes nas cinzas de 1000°C estão localizadas a 1404 cm^{-1} (CO_3^{-2}), 1025 cm^{-1} (ClO_3^- ; CO_3^{-2} ; M-OH; PO_4^{-3} ; Silicatos; SO_3^{-2} ; SO_4^{-2}) e 571 cm^{-1} (PO_4^{-3} ; SO_4^{-2}).

Tabela 28 – Principais bandas no infravermelho em cinzas de BAT4.

Comprimento de onda aproximado (cm^{-1})	Grupos funcionais possíveis								
BAT4 550°C	ClO_3^-	CO_3^{-2}	FeO_4^{-2}	M-OH	PO_4^{-3}	Silicatos	SiO_3	SO_3^{-2}	SO_4^{-2}
1464		X							
1385		X							
1124				X					X
1049	X	X		X	X	X		X	X
865		X	X	X	X	X		X	X
708	X	X		X					
671		X		X					
620	X		X	X				X	X
BAT4 850°C	ClO_3^-	CO_3^{-2}	FeO_4^{-2}	M-OH	PO_4^{-3}	Silicatos	SiO_3	SO_3^{-2}	SO_4^{-2}
1457		X							
1385		X							
1125				X					X
1017	X	X		X	X	X		X	X
866		X	X	X		X			
621	X		X	X				X	X
571					X				X
BAT4 1000°C	ClO_3^-	CO_3^{-2}	FeO_4^{-2}	M-OH	PO_4^{-3}	Silicatos	SiO_3	SO_3^{-2}	SO_4^{-2}
1459		X							
1404		X							
1122				X					X
1025	X	X		X	X	X		X	X
866		X	X	X		X			
620	X		X	X				X	X
571					X				X

Na Tabela 28 sistematizam-se as principais bandas detetadas por FTIR nas cinzas de caroço de azeitona às diferentes temperaturas em análise. As principais alterações registadas com o aumento da temperatura foram:

- Entre os 550°C e os 850°C desaparecem as bandas a 708 e 671 cm^{-1} . Estes poderão corresponder a perdas nos grupos funcionais de ClO_3^- , CO_3^{-2} e M-OH. É possível verificar que as bandas próximas de 1400 cm^{-1} , 1124 cm^{-1} e 865 cm^{-1} , apresentam leituras mais fracas a 850°C, situação que pode reforçar o indício da perda de CO_3^{-2} e M-OH. Por outro lado surge a banda a 571 cm^{-1} , que poderá corresponder a ganhos na concentração PO_4^{-3} e SO_4^{-2} . Ao mesmo tempo verifica-se

uma leitura mais forte próxima dos 1017 cm^{-1} , o que poderá indicar o reforço da concentração de silicatos, PO_4^{-3} , SO_3^{-2} e SO_4^{-2} .

- Entre 850°C e 1000°C praticamente não se registam alterações no espectro FTIR. Apenas se regista o desaparecimento da banda a 1385 cm^{-1} , possivelmente correspondente a perdas no grupo funcional de CO_3^{-2} . Por outro lado, intensificam-se as leituras próximas de 1025 cm^{-1} e 570 cm^{-1} , que poderão corresponder a aumentos na concentração de PO_4^{-3} , SO_3^{-2} e SO_4^{-2} .

9.2.2 Análise por difração de raios x (DRX)

As cinzas de biomassa de diferentes temperaturas (550°C , 850°C e 1000°C) foram analisadas por DRX para identificar a presença de fases cristalinas. A linha de base do difractograma é indicativa da presença de compostos amorfos, apesar de não ser possível a sua identificação.

Observando as Figuras 45, 46, 47 e 48 verifica-se que o número de contagens tem a tendência para aumentar nalgumas bandas à medida que a temperatura aumenta, o que significa que a concentração de alguns compostos aumenta na composição das cinzas. Este facto pode dever-se ao desaparecimento de espécies como carbonatos, fosfatos e sulfatos e à formação de espécies mais estáveis como óxidos.

Verifica-se que os picos que identificam compostos mais estáveis vão ficando progressivamente mais definidos e que o desaparecimento de compostos instáveis resulta num difractograma mais simples. Em seguida apresentam-se os principais resultados obtidos para cada amostra de cinza obtida a diferentes temperaturas.

BAT2 – Cinzas de casca/miolo de amêndoa

Comparando os difractogramas de cinzas de casca/miolo de amêndoa para as três temperaturas (cf. Figura 45), verifica-se uma diminuição da sua complexidade, diminuindo a zona de compostos amorfos a cerca de 30 “2 θ ” e diminuindo o número de picos, ao mesmo tempo que aumentam as contagens de outros, que se intensificam na cinza com o aumento da temperatura.

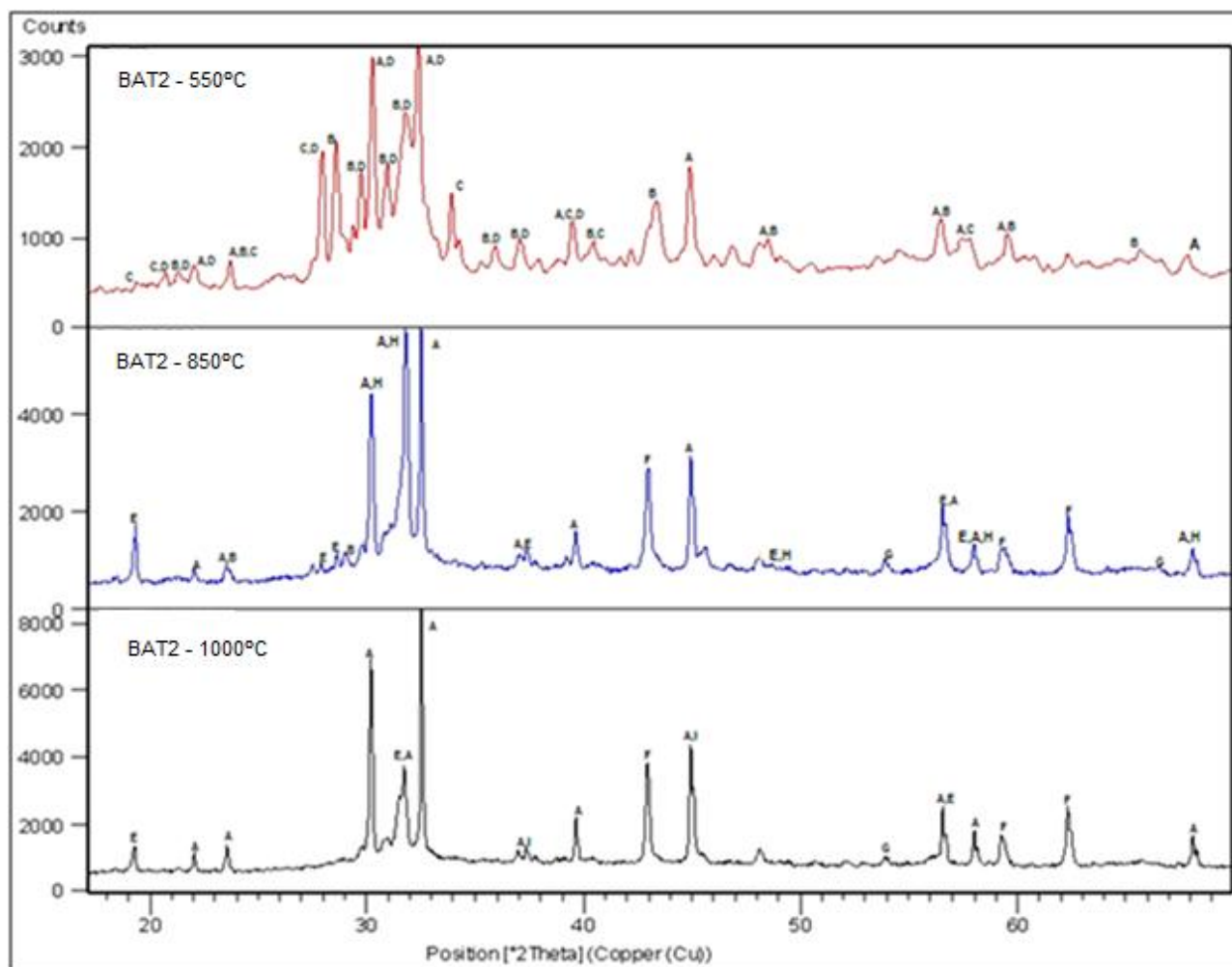


Figura 45 – Difractogramas das cinzas BAT2 de 550°C, 850°C e 1000°C.

A: KCaPO_4 ; B: K_2SO_4 ; C: $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$; D: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$; E: KFeO_2 ; F: MgO ;
G: CaO ; H: $(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$; I: $\text{K}_{51}\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_{23}$

Os difractogramas das cinzas da BAT2 permitiram identificar a existência de compostos cristalinos a várias temperaturas:

A 550°C

- Fosfato de Cálcio e Potássio (KCaPO_4)

- Arcanite (K_2SO_4)
- Fairchildite ($K_2Ca(CO_3)_2$)
- Fosfato de Magnésio ($Mg_3(PO_4)_2$)

A **850°C** os compostos de Fairchildite ($K_2Ca(CO_3)_2$) e Fosfato de Magnésio ($Mg_3(PO_4)_2$) desaparecem, detetando-se:

- Fosfato de Cálcio e Potássio ($KCaPO_4$) (mantém-se)
- Arcanite (K_2SO_4) (mantém-se, mas diminui bastante)
- Óxido de Potássio e Ferro ($KFeO_2$) (novo)
- Periclase (MgO) (novo)
- Cal (CaO) (novo)
- Carbonato de Cálcio e Magnésio ($(CaMg)CO_3$) (novo)

A **1000°C** a Arcanite (K_2SO_4) e o Carbonato de Cálcio e Magnésio ($(CaMg)CO_3$) desaparecem, detetando-se:

- Fosfato de Cálcio e Potássio ($KCaPO_4$) e ($K_{51}Ca_9(PO_4)_{23}$) (mantém-se)
- Óxido de Potássio e Ferro ($KFeO_2$) (mantém-se)
- Periclase (MgO) (mantém-se)
- Cal (CaO) (mantém-se)

A presença de potássio na BAT2 é dominante encontrando-se presente na maioria dos compostos identificados, persistindo com o aumento da temperatura. O desaparecimento da fairchildite ($K_2Ca(CO_3)_2$) acima de 550°C é uma situação expectável, na medida este composto possui uma temperatura de decomposição próxima de 815°C (Llorente, 2006) e poderá ter dado origem a outras espécies mais estáveis até 1000°C. A arcanite (K_2SO_4) desaparece do difractograma entre 850°C e 1000°C, apesar da sua decomposição ser esperada apenas entre 1067 e 1100°C (Olanders, 1995), situação que pode ser justificada, por exemplo, pela sua presença sob forma de composto amorfo, não detetável por DRX. As restantes espécies que contém potássio permanecem presentes nas cinzas até aos 1000°C (e.g. $KFeO_2$ que se decompõe tipicamente aos 1135°C (Werther, 2000)).

Outro elemento relevante é o magnésio. Aos 550°C encontra-se como fosfato ($Mg_3(PO_4)_2$), que apesar da sua elevada temperatura de decomposição aos 1348°C (Vassilev *et al.*, 2013), desaparece nas cinzas de 850°C, provavelmente por conversão noutros compostos mais estáveis (e.g. MgO). A 850°C encontra-se Mg como carbonato de cálcio e magnésio ($(CaMg)CO_3$), que desaparece antes dos 1000°C devido a uma temperatura de decomposição próxima de 900°C (website [19]). O composto mais estável com o aumento da temperatura parece ser a periclase (MgO), o único composto com Mg

identificado nas cinzas de 1000°C, o que se pode justificar com a sua elevada temperatura de decomposição, próxima de 2800°C (Vassilev *et al.*, 2013).

O fósforo está presente nas cinzas obtidas às 3 temperaturas. Nas cinzas de 550°C surge como fosfato de magnésio ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$), tal como referido anteriormente. O fosfato de cálcio e potássio (KCaPO_4) parece ser a espécie mais estável, tendo sido identificado nas cinzas de todas as temperaturas, o que se justifica com a sua elevada temperatura de decomposição aos 1560°C (Tobiasen, 2007; Prasad, 2007).

O Ca encontra-se associado a vários compostos, destacadamente como fosfato de cálcio e potássio (KCaPO_4), que está sempre presente às 3 temperaturas. O Ca a partir dos 850°C aparece sobre uma forma mais estável, a cal (CaO), já que a sua temperatura de decomposição é apenas atingida entre 2570°C e 2597°C (Vassilev *et al.*, 2013).

BAT2A – Cinzas de casca de amêndoa

Comparando os difractogramas de cinzas de casca de amêndoa para as três temperaturas (cf. Figura 46), verifica-se uma diminuição da complexidade, diminuindo ligeiramente a zona de compostos amorfos e diminuindo o número de picos, ao mesmo tempo que aumentam as contagens de outros, que fortalecem a concentração nas cinzas com o aumento da temperatura.

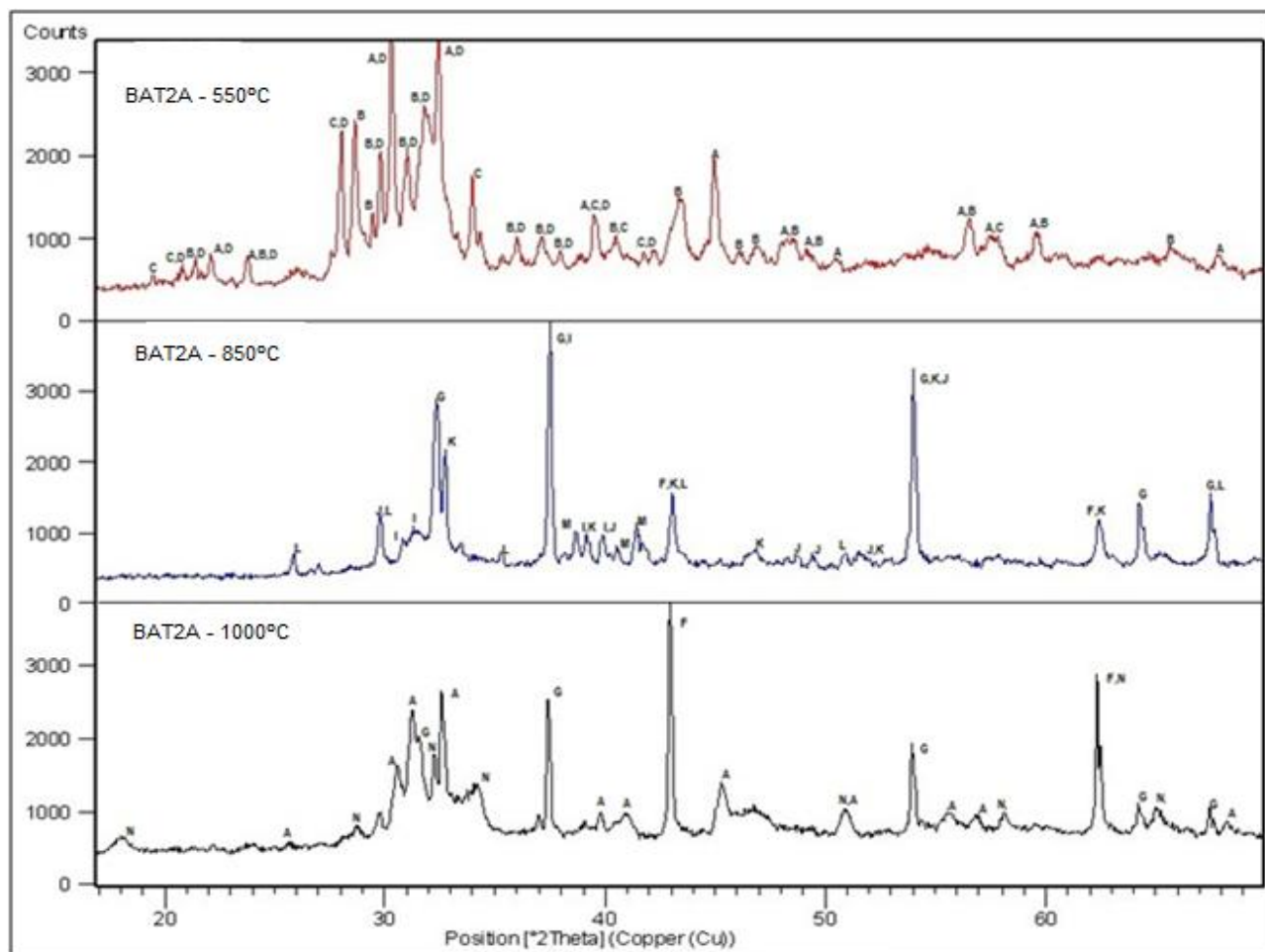


Figura 46 – Difractogramas das cinzas BAT2A de 550°C, 850°C e 1000°C.

A: KCaPO_4 ; B: K_2SO_4 ; C: $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$; D: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$; F: MgO ; G: CaO ;
 I: $\text{K}_{51}\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_{23}$; J: CaCO_3 ; K: MgCO_3 ; L: Al_2O_3 ; M: K_2CO_3 ; N: $\text{Ca}(\text{OH})_2$;

Os difractogramas das cinzas da BAT2A permitiram identificar a existência de compostos cristalinos a várias temperaturas:

A 550°C

- Fosfato de Cálcio e Potássio (KCaPO_4)
- Arcanite (K_2SO_4)
- Fairchildite ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$)

- Fosfato de Magnésio ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$)

A **850°C** os compostos de fairchildite ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$), arcanite (K_2SO_4), fosfato de magnésio ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) e o fosfato de cálcio e potássio (KCaPO_4) desaparecem, detetando-se:

- Fosfato de Cálcio e Potássio ($\text{K}_{51}\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_{23}$) (novo)
- Periclase (MgO) (novo)
- Cal (CaO) (novo)
- Carbonato de Cálcio (CaCO_3) (novo)
- Magnesite (MgCO_3) (novo)
- Óxido de Alumínio (Al_2O_3) (novo)
- Carbonato de Potássio (K_2CO_3) (novo)

A **1000°C** o carbonato de cálcio (CaCO_3), magnesite (MgCO_3), óxido de alumínio (Al_2O_3), carbonato de potássio (K_2CO_3) e o fosfato de cálcio e potássio ($\text{K}_{51}\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_{23}$) desaparecem, detetando-se:

- Fosfato de Cálcio e Potássio (KCaPO_4) (detetado a 550°C, mas não nas cinzas a 850°C)
- Periclase (MgO) (mantém-se)
- Cal (CaO) (mantém-se)
- Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (novo)

A análise dos difractogramas (cf.Figura 46) permite concluir que na cinza da BAT2A o potássio é um elemento importante. Nas cinzas de temperaturas mais baixas (550°C) o potássio ocorre como fairchildite ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$) e arcanite (K_2SO_4), que desaparecem do difractograma das cinzas de 850°C. A fairchildite com o aumento da temperatura até 850°C parece decompor-se em carbonatos mais simples como K_2CO_3 e CaCO_3 , que desaparecem a temperaturas superiores. Acima de 850°C verifica-se ainda a perda do carbonato de potássio (K_2CO_3), composto que se decompõe tipicamente entre 788°C e os 904°C (Misra, 1993). Destaca-se a presença do fosfato de cálcio e potássio, KCaPO_4 , a 550°C e 1000°C. Esta espécie não foi identificada diretamente nas cinzas de 850°C, mas é possivelmente identificada como $\text{K}_{51}\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_{23}$ a essa temperatura.

O magnésio apresenta-se no fosfato $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ nas cinzas de 550°C, desaparecendo nas cinzas de 850°C. Nas cinzas de 850°C surge MgCO_3 que pode ser o resultado de uma recarbonatação do magnésio após arrefecimento, uma vez que este composto é instável a temperaturas acima de 427°C e tende a decompor-se em MgO e CO_2 (Stern, 2001) e desaparece nas cinzas de 1000°C. De facto, a periclase (MgO) surge nas cinzas de 850°C e de 1000°C.

O fósforo está presente nos compostos $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ e KCaPO_4 nas cinzas de 550°C. O fosfato de magnésio desaparece no difractograma das cinzas de 850°C, provavelmente dissociando-se noutros

compostos mais estáveis. Por outro lado, os fosfatos de cálcio e potássio são compostos que se decompõem a temperaturas relativamente altas, o que pode justificar a sua detecção nas cinzas de 850°C e 1000°C.

O Ca surge nas cinzas de 550°C associado ao fosfato de cálcio e potássio (KCaPO_4) e à fairchildite ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$). A fairchildite não é detetada a 850°C, mas surge como fosfato de cálcio e potássio ($\text{K}_{51}\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_{23}$), a cal (CaO) e o carbonato de cálcio (CaCO_3). O carbonato de cálcio (CaCO_3) apresenta uma temperatura de decomposição entre 600°C e 700°C (Bilton *et al.*, 2011), o que pode justificar o seu desaparecimento nas cinzas de 1000°C. A 1000°C o cálcio está presente como fosfato de potássio e cálcio ($\text{K}_{51}\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_{23}$), cal (CaO) e portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). A temperatura de decomposição da cal está entre 2570 e 2597°C (Vassilev *et al.*, 2013), enquanto a presença de portlandite a 1000°C não é expectável a 1000°C, pelo que a sua presença parece ser devida à hidratação de CaO com a humidade ambiente.

Surgem ainda compostos como o Al_2O_3 , a 850°C, que desaparece no difractograma de cinzas a 1000°C, apesar da sua temperatura de decomposição rondar os 2050°C (Vassilev *et al.*, 2013), situação que se pode dever, por exemplo, à sua transformação em algum composto amorfo, não detetado por DRX.

BAT3 – Cinzas de bagaço/caroco de azeitona

Comparando os difractogramas de cinzas de bagaço/caroco de azeitona para as três temperaturas (cf. Figura 47), verifica-se que se dá uma diminuição da complexidade, diminuindo a zona de compostos amorfos a cerca de 30 “2 θ ” e diminuindo o número de picos, ao mesmo tempo que aumentam as contagens de outros, que fortalecem a concentração na cinza com o aumento da temperatura.

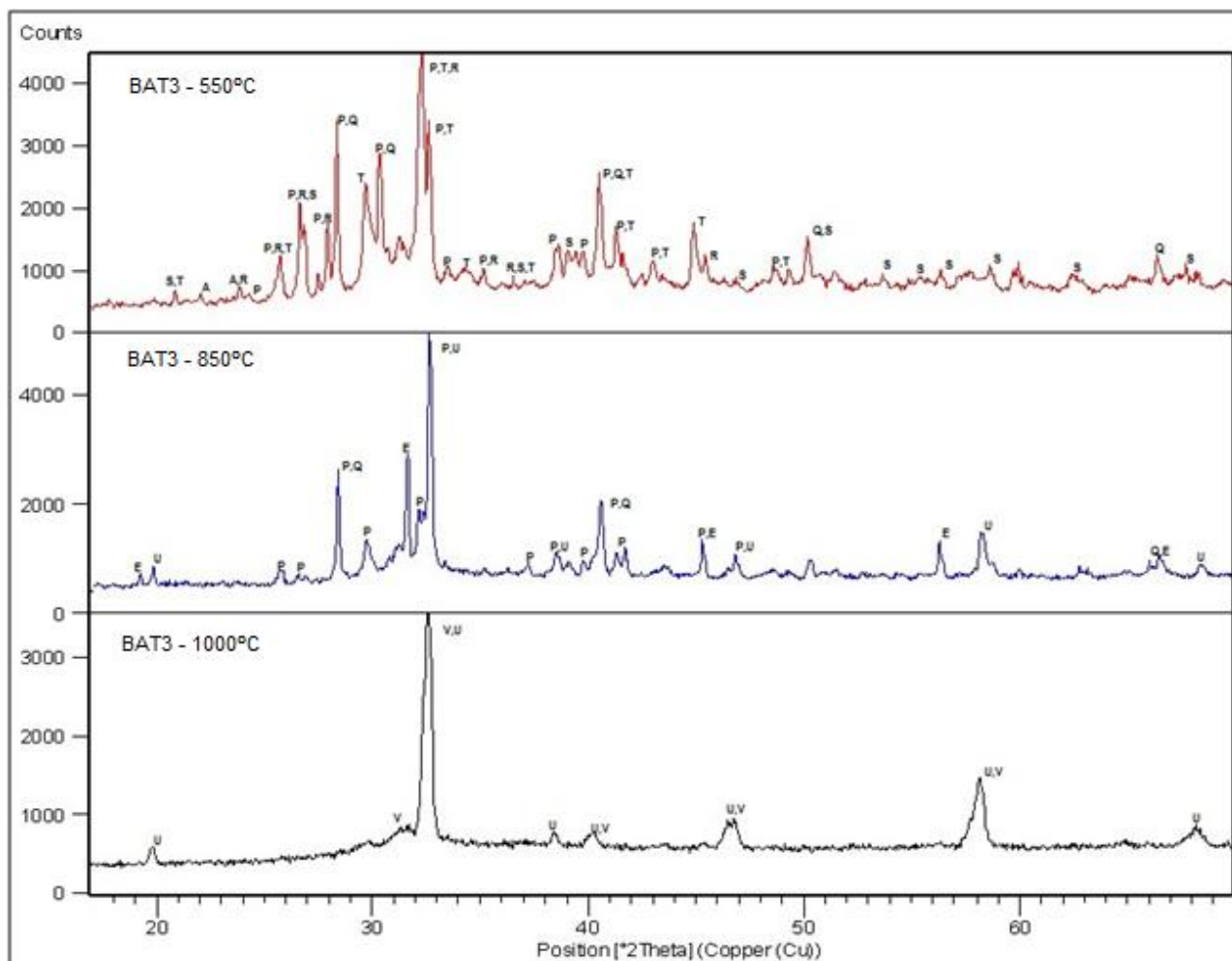


Figura 47 – Difractogramas das cinzas BAT3 de 550°C, 850°C e 1000°C.

A: KCaPO_4 ; E: KFeO_2 ; P: $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Q: KCl ; R: $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$; S: SiO_2 ;
T: $\text{K}_2\text{H}_4(\text{PO}_3\text{H})_3$; U: K_2MgSiO_4 ; V: $\text{CaSi}(\text{O}_4, \text{O}_3)$

Os difractogramas de cinzas da BAT3 permitiram identificar a existência de compostos cristalinos a várias temperaturas.

A 550°C

- Fosfato de Cálcio e Potássio (KCaPO_4)

- Carbonato de Potássio Hidratado ($K_2CO_3 \cdot H_2O$)
- Silvite (KCl)
- Illite ($(K,H_3O)Al_2Si_3O_{10}(OH)_2$)
- Quartzo (SiO_2)
- Fosfato de Potássio Hidrogenado ($K_2H_4(PO_3H)_3$)

A **850°C** os compostos de illite ($(K,H_3O)Al_2Si_3O_{10}(OH)_2$), quartzo (SiO_2), fosfato de cálcio e potássio ($KCaPO_4$) e fosfato de potássio hidrogenado ($K_2H_4(PO_3H)_3$) desaparecem, detetando-se:

- Carbonato de Potássio Hidratado ($K_2CO_3 \cdot H_2O$) (mantém-se)
- Silvite (KCl) (mantém-se)
- Óxido de Ferro e Potássio ($KFeO_2$) (novo)
- Silicato de Potássio e Magnésio (K_2MgSiO_4) (novo)

A **1000°C** o carbonato de potássio hidratado ($K_2CO_3 \cdot H_2O$), silvite (KCl) e óxido de ferro e potássio ($KFeO_2$) desaparecem, detetando-se:

- Silicato de Potássio e Magnésio (K_2MgSiO_4) (mantém-se)
- Silicato de Cálcio ($CaSi(O_4, O_3)$) (novo)

Nas cinzas de bagaço/caroco de azeitona, o potássio é um dos elementos mais importantes e está presente na grande maioria dos compostos, mesmo com o aumento da temperatura. Aos 550°C compostos como o carbonato de potássio hidratado ($K_2CO_3 \cdot H_2O$), silvite (KCl), illite ($(K,H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$), e os fosfatos de potássio e cálcio ($KCaPO_4$ e $K_2H_4(PO_3H)_3$) estão em destaque. Aos 850°C, a illite e os fosfatos com potássio desaparecem e detetam-se outros compostos, como o óxido de ferro e potássio ($KFeO_2$) e o silicato de potássio e magnésio (K_2MgSiO_4). A 1000°C a maioria destes compostos deixam de ser detetados, restando o silicato de cálcio ($CaSi(O_4, O_3)$) e o de potássio e magnésio (K_2MgSiO_4).

O magnésio é detetado nas cinzas da BAT3 apenas a temperaturas mais elevadas, 850°C e 1000°C, como silicato misto (K_2MgSiO_4). Nas cinzas de 550°C o Mg pode encontrar-se em compostos amorfos não detetáveis por DRX.

Os fosfatos são menos prevalentes nas cinzas da BAT3, comparativamente com a BAT2 e BAT2A, que possuem maiores concentrações de P nas cinzas. Na BAT3, o P é identificado nas cinzas de 550°C, como fosfato de cálcio e potássio ($KCaPO_4$) e como fosfato de potássio hidrogenado ($K_2H_4(PO_3H)_3$), podendo evoluir para formas não cristalinas para temperaturas mais elevadas.

O Ca é identificado nas cinzas de 550°C apenas numa espécie, fosfato de cálcio e potássio ($KCaPO_4$). Aos 850°C não é detetado em nenhum composto, mas aos 1000°C a sua presença é relevante sob

forma de silicato de cálcio ($\text{CaSi}(\text{O}_4, \text{O}_3)$), um composto que se decompõe próximo dos 2130°C (Vassilev *et al.*, 2013). A razão para a não detecção de compostos de Ca aos 850°C pode ser a sua existência enquanto composto amorfo nas cinzas dessa temperatura, ou existir apenas em concentrações muito baixas.

No difractograma da BAT3 destaca-se a presença de silício em diversos compostos. Aos 550°C o silício encontra-se em duas espécies: quartzo (SiO_2) e na illite ($(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$). O SiO_2 deixa de ser detetado nas cinzas de 850°C , apesar da sua temperatura de decomposição estar próxima dos 1713°C (Vassilev *et al.*, 2013). Esta situação pode ser explicada pela presença de metais alcalinos e alcalino terrosos nas cinzas que, como explicado no capítulo 6.1 desta dissertação, podem dar origem à formação de silicatos mistos. De facto, a temperaturas superiores detetou-se o silicato de potássio e magnésio (K_2MgSiO_4) e nas cinzas de 1000°C detetou-se ainda o silicato de cálcio ($\text{CaSi}(\text{O}_4, \text{O}_3)$).

A temperaturas mais baixas, 550°C e 850°C , detetou-se ainda a presença de cloro sobre forma de silvite (KCl), desaparecendo aos 1000°C , situação justificada com a sua decomposição entre os 550°C e os 770°C (Vassilev *et al.*, 2013). A existência de KCl nas cinzas da BAT3, que não é detetada nas cinzas de outras amostras estudadas, é explicado pela existência de uma concentração mais elevada de Cl na amostra de bagaço/caroco de azeitona.

BAT4 – Cinzas de caroço de azeitona

Comparando os difractogramas de cinzas de caroço de azeitona para as três temperaturas (cf. Figura 48), verifica-se que se dá uma diminuição da complexidade, diminuindo a zona de compostos amorfos a cerca de 30 “2 θ ” e diminuindo o número de picos, ao mesmo tempo que aumentam as contagens de outros, que fortalecem a concentração na cinza com o aumento da temperatura.

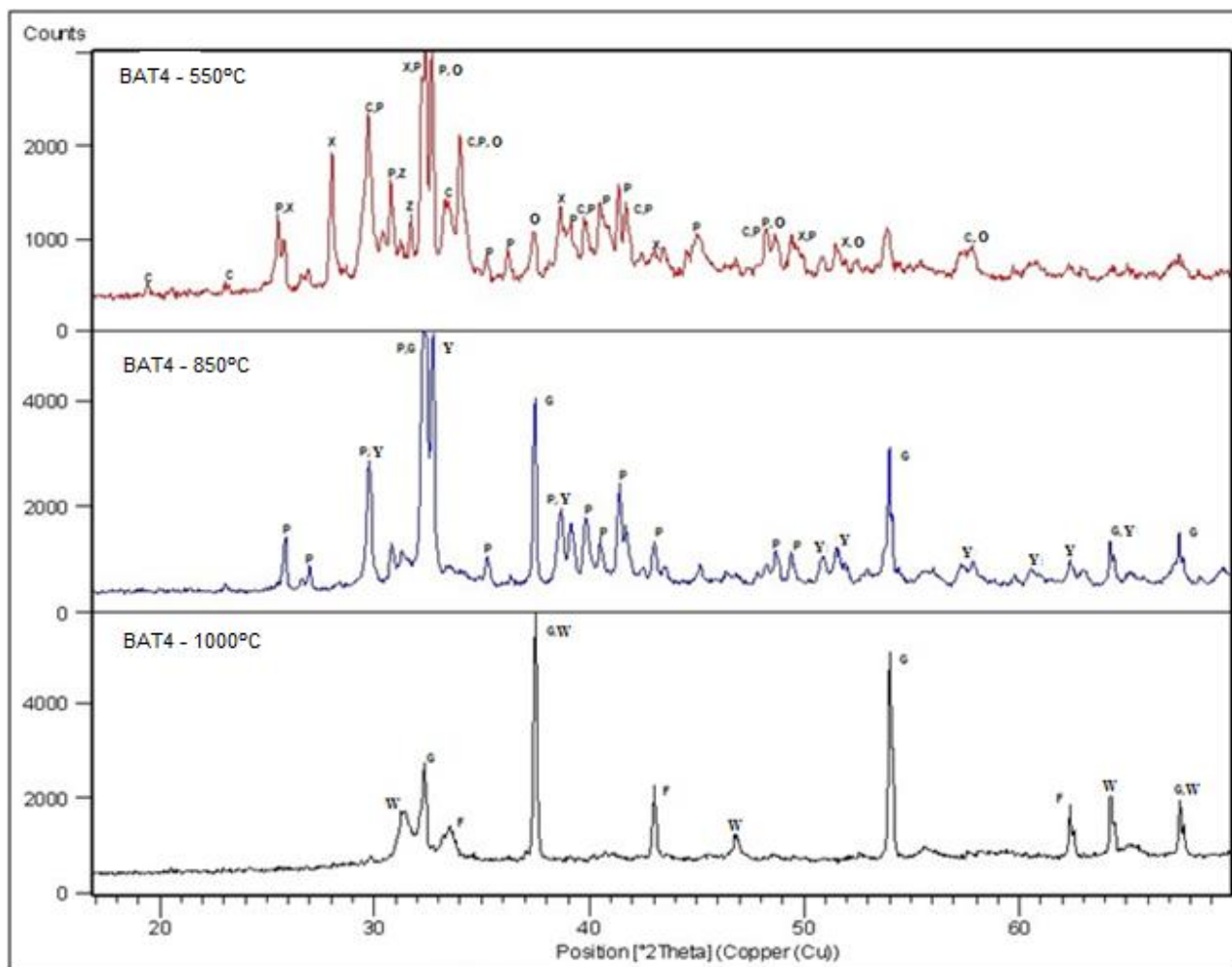


Figura 48 – Difractogramas das cinzas BAT4 de 550°C, 850°C e 1000°C.

C: $K_2Ca(CO_3)_2$; F: MgO; G: CaO; O: $Ca_3Mg(SiO_4)_2$; P: $K_2CO_3 \cdot H_2O$; X: $CaSO_4$;
Z: $MgCaPO_4$; Y: Ca_3SiO_5 ; W: $Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2$

Os difractogramas de cinzas da BAT4 permitiram identificar a existência de compostos cristalinos a várias temperaturas:

A 550°C

- Fosfato de Cálcio e Magnésio ($MgCaPO_4$)
- Carbonato de Potássio Hidratado ($K_2CO_3 \cdot H_2O$)
- Fairchildite ($K_2Ca(CO_3)_2$)

- Anidrite (CaSO_4)
- Merwinite ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$)

A 850°C os fosfato de cálcio e magnésio (MgCaPO_4), fairchildite ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$), anidrite (CaSO_4) e merwinite ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$) desaparecem, detetando-se:

- Carbonato de Potássio Hidratado ($\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (mantém-se)
- Cal (CaO) (novo)
- Silicato de cálcio (Ca_3SiO_5) (novo)

A 1000°C o carbonato de potássio hidratado ($\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e o silicato de cálcio (Ca_3SiO_5) desaparecem, detetando-se:

- Cal (CaO) (mantém-se)
- Periclase (MgO) (novo)
- Dolomite Férrica ($\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$) (novo)

O potássio surge nas cinzas de 550°C em compostos como o carbonato de potássio hidratado ($\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e fairchildite ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$). Aos 850°C a fairchildite desaparece e apenas está presente carbonato de potássio hidratado. Aos 1000°C não foi possível identificar no difractograma a presença de qualquer composto com potássio.

O magnésio surge nas cinzas às temperaturas de 550°C e 1000°C . Aos 550°C surge sob a forma de fosfato de cálcio e magnésio (MgCaPO_4) e merwinite ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$). Aos 850°C não foi possível identificar qualquer espécie com magnésio, mas este volta a estar presente aos 1000°C . Esta situação pode ser explicada pela conversão de alguns dos compostos cristalinos em compostos amorfos, ou simplesmente devido às limitações da técnica de DRX. Nas cinzas de 1000°C , o Mg volta a estar presente sobre a forma de periclase (MgO) e dolomite férrica ($\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$). A dolomite férrica pode ter uma origem terciária associada a uma recarbonatação posterior da cinza, uma vez que a sua temperatura de decomposição ocorre entre os 500°C e 650°C (Brown, 2003).

O fósforo na BAT4 apenas é detetado a 550°C como fosfato de cálcio e magnésio (MgCaPO_4), não sendo identificado em cinzas de temperaturas mais elevadas.

O Ca surge em vários compostos na BAT4. A 550°C o cálcio é identificado na fairchildite ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$), anidrite (CaSO_4), merwinite ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$) e fosfato de cálcio e magnésio (MgCaPO_4). A maior parte destes compostos não são detetados nos difractogramas das cinzas de 850°C , apesar de apresentarem temperaturas de composição relativamente altas, como a anidrite (1450°C) (Vassilev *et al.*, 2013) e os silicatos de cálcio e magnésio (entre 1392°C e 1544°C) (Vassilev *et al.*, 2013). Esta situação pode, mais uma vez, dever-se à sua transformação em compostos amorfos

ou às limitações da técnica DRX. Aos 850°C o Ca surge como cal (CaO) e silicato de cálcio (Ca₃SiO₅). Este último é um silicato que pode decompor-se entre 1025°C e 1210°C (Mohan, 1977) mas a presença de outros compostos amolecidos pode eventualmente fazer diminuir esses valores (Glasser, 1977), o que pode justificar o seu desaparecimento nas cinzas de 1000°C. Aos 1000°C o Ca é detetado como cal (CaO) e como dolomite férrica (Ca(Mg,Fe)(CO₃)₂).

9.3 Morfologia das cinzas de biomassa

Para cada uma das cinzas produzidas a 550°C, 850°C e 1000°C efetuou-se a observação morfológica recorrendo a um microscópio Nikon SMZ645, equipado com uma câmara fotográfica Moticam 2.0MP. Em cada um dos registos fotográficos encontra-se uma escala de referência de 100µm, correspondente a uma ampliação de 100x.

BAT2 – Cinzas de casca/miolo de amêndoa

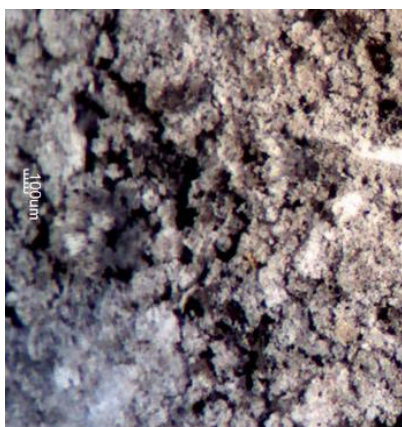


Figura 49 – Imagem de cinza BAT2 a 550°C.

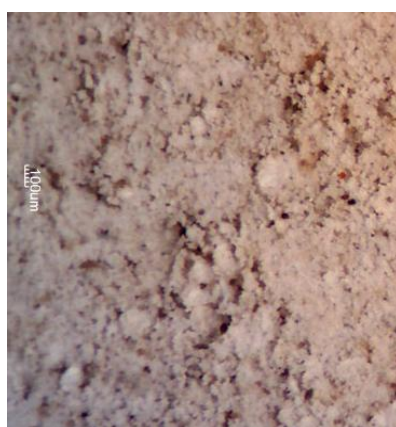


Figura 50 – Imagem de cinza BAT2 a 850°C.

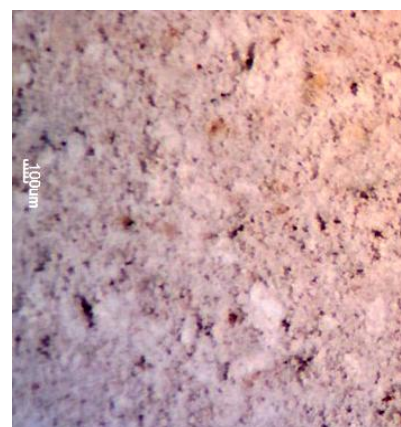


Figura 51 – Imagem de cinza BAT2 a 1000°C.

Nas Figuras 49, 50 e 51 é possível observar o aspeto das cinzas resultantes da combustão de casca/miolo de amêndoa a três temperaturas. Verifica-se que com o aumento da temperatura de combustão as cinzas ganham um tom mais claro, situação que se pode dever à combustão mais eficiente do resíduo carbonoso eventualmente presente em cinzas de temperatura mais baixa (Madrid, 2012). Não se verificou qualquer indício de aglomeração de partículas de cinza de casca/miolo de amêndoa com o aumento da temperatura de combustão.

BAT2A – Cinzas de casca de amêndoa



Figura 52 – Imagem de cinza BAT2A a 550°C.

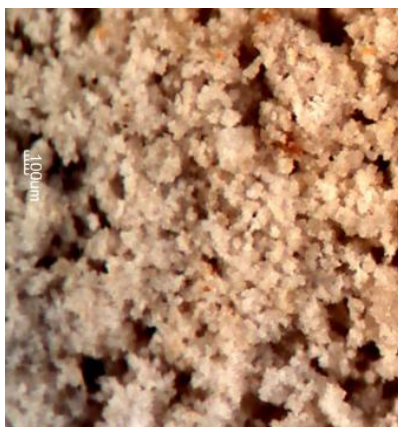


Figura 53 – Imagem de cinza BAT2A a 850°C.

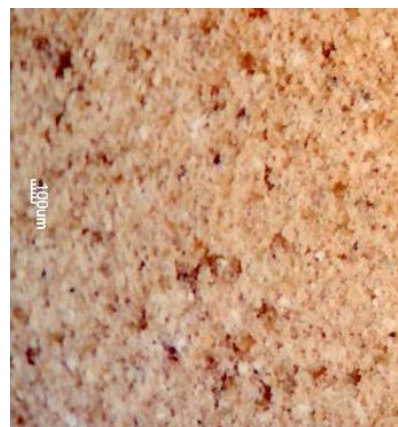


Figura 54 – Imagem de cinza BAT2A a 1000°C.

Nas Figuras 52, 53 e 54 é possível observar o aspeto das cinzas resultantes da combustão de casca de amêndoa a três temperaturas. Verificou-se que a cinza se torna mais clara devido à combustão mais eficiente do resíduo carbonoso que se encontra presente nas cinzas de baixa temperatura.

Na cinza de 550°C os sinais de aglomeração verificados podem dever-se ao comportamento fortemente hidrófilo da cinza, que pode ter levado à absorção de humidade do ar ambiente. Estes grânulos apresentam uma consistência muito frágil, situação que pode indicar a hidratação da amostra, que terá ocorrido durante a preparação da amostra para o registo fotográfico.

Nas cinzas produzidas a 850°C e 1000°C não se verificou qualquer indício de aglomeração de partículas e o comportamento hidrófilo não se manifestou.

BAT3 – Cinzas de bagaço/carço de azeitona



Figura 55 – Imagem de cinza BAT3 a 550°C.

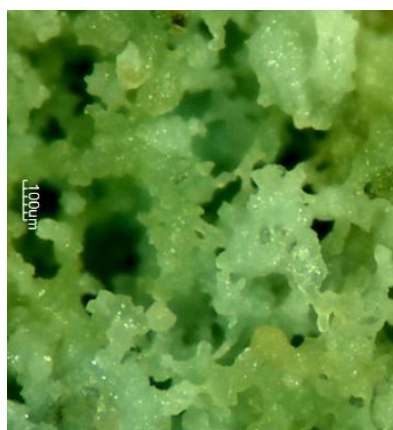


Figura 56 – Imagem de cinza BAT3 a 850°C.

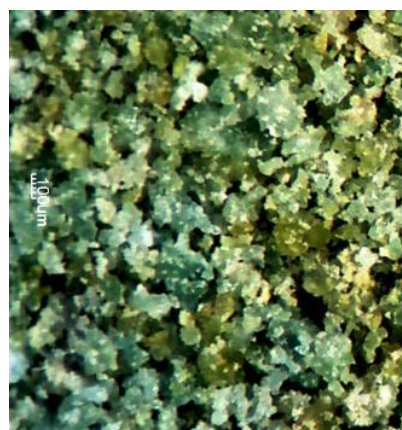


Figura 57 – Imagem de cinza BAT3 a 1000°C.

Nas Figuras 55, 56 e 57 é possível observar o aspeto das cinzas resultantes da combustão da amostra de bagaço/carço de azeitona a três temperaturas. Estas cinzas destacaram-se das demais por

possuírem colorações muito distintas, a 550°C, 850°C e 1000°C. As cinzas de 550°C apresentaram uma grande heterogeneidade e tonalidades, cinzento claro, avermelhados e negros. As cinzas produzidas a 850°C e 1000°C mudaram a tonalidade para verde-claro.

Quanto à granulometria, as cinzas de 550°C evidenciaram a presença de partículas com granulometria superior ao registado nas cinzas das restantes biomassas analisadas, indicando a tendência para a aglomeração. Nas cinzas produzidas de 850°C e 1000°C observou-se a aglomeração total das partículas de cinza, tendo a amostra obtida por aquecimento em mufla formado uma massa agregada única. Este fenómeno é indicativo de uma forte tendência para amolecimento, aglomeração e fusão das cinzas da mistura bagaço/caroco de azeitona.

BAT4 – Cinzas de caroço de azeitona

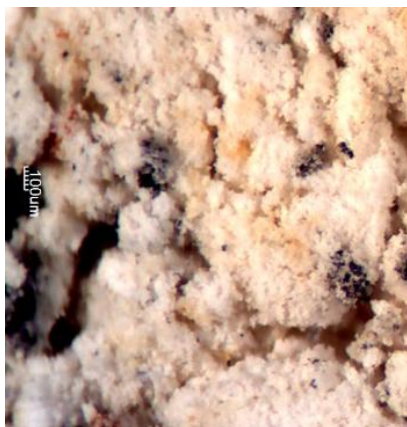


Figura 58 – Imagem de cinza BAT4 a 550°C.

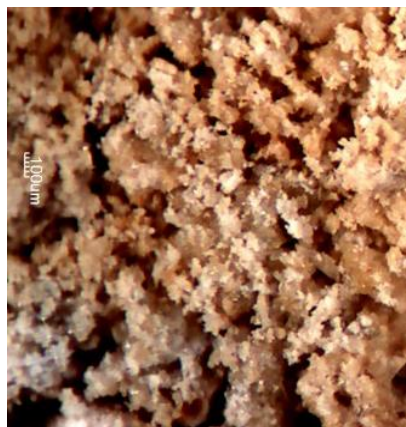


Figura 59 – Imagem de cinza BAT4 a 850°C.



Figura 60 – Imagem de cinza BAT4 a 1000°C.

Na Figuras 58, 59 e 60 é possível observar o aspeto das cinzas resultantes da combustão da amostra de caroço de azeitona a três temperaturas. Verificou-se que as cinzas produzidas a 550°C continham algumas partículas com coloração negra, indicando a presença de resíduo carbonoso. Com o aumento da temperatura verificou-se uma progressiva intensificação de uma coloração amarelada/avermelhada, tanto nas cinzas de 850°C como de 1000°C, e o desaparecimento dos tons escuros, possivelmente devido ao desaparecimento de carbono inqueimado.

As cinzas produzidas a 550°C evidenciaram um comportamento fortemente hidrófilo no decorrer da sua preparação para o registo fotográfico, comportamento que pode ser responsável pelos grânulos de consistência frágil presentes. Interessa ressaltar que tanto as cinzas produzidas a 850°C como as cinzas produzidas a 1000°C apresentaram alguma tendência para a adesão ao cadinho cerâmico onde foram preparados. Este comportamento indicou alguma tendência para a aglomeração de partículas, provocando adesão ao cadinho de platina, situação que pode não ser perceptível visualmente nas Figuras 59 e 60, pois as cinzas foram alvo de uma raspagem para as descolar dos cadinhos onde foram produzidas.

9.4 Análise de temperaturas de fusibilidade de cinzas

No que diz respeito à aplicabilidade do equipamento de deteção automática de fusibilidade de cinzas do analisador AF700 da Leco a cinzas de biomassa, constataram-se várias dificuldades que impediram a sua utilização. De entre os problemas manifestados no decorrer das análises destaca-se o facto de o equipamento só iniciar a deteção automática de parâmetros, altura e o comprimento da base da pirâmide de cinza, a partir dos 700°C. Este valor revelou-se demasiado elevado para algumas biomassas que registam os primeiros sinais de fusão a temperaturas inferiores a 700°C. Por consequência o equipamento originava erros na aquisição automática das temperaturas de fusibilidade, uma vez que a deteção das diferentes temperaturas é dependente dos parâmetros iniciais e dos parâmetros anteriores a cada transformação. Desta forma, o equipamento automático revelou-se inadequado para a caracterização das biomassas em estudo.

O método manual implica observações diretas e tomadas de decisão, pelo operador, das transformações que vão ocorrendo nas cinzas. Este procedimento é relativamente subjetivo pelo que foram realizados um conjunto de ensaios, para cada uma das cinzas, eliminando-se eventuais resultados considerados *outlier* e calculando a média dos dois resultados mais próximos.

Para a análise da fusibilidade de cinzas, as amostras de cinza obtidas a 550°C foram preparadas e ensaiadas com recurso ao processo manual descrito no capítulo 8.1.4.2, tendo-se registado as diferentes temperaturas características de fusibilidade para cada amostra, por observação do comportamento de pirâmides de cinza com o aumento da temperatura até aos 1500°C. Os resultados da análise de fusibilidade de cinzas são reportados na Tabela 29.

Tabela 29 – Temperaturas de fusibilidade de cinzas (CEN/TS 15370-1)

Temperaturas de Fusibilidade [°C]	Casca/Miolo Amêndoa	Casca de Amêndoa	Bagaço/Caroço de Azeitona	Caroço de Azeitona
TS	1254 ± 19	689 ± 12	1085 ± 7	649 ± 5
TD	1407 ± 13	1061 ± 15	1162 ± 13	676 ± 8
TH	1463 ± 1	1143 ± 13	1208 ± 8	703 ± 11
TF	Não detetada. >1500°C	Não detetada. >1500°C	1422 ± 6	753 ± 11

Verificou-se que as Temperaturas de *Srinkage* (TS) mais baixas corresponderam às cinzas de caroço de azeitona, seguindo-se as cinzas de casca de amêndoa. A cinza de casca de amêndoa apresentou uma TS muito baixa, mas os pontos seguintes indiciam que a evolução da fusão é menos intensa do que a do caroço de azeitona, sendo mesmo a Temperatura de *flow* (TF) superior à temperatura limite de ensaio (1500°C). As TS mais altas correspondem às cinzas de casca/miolo de amêndoa, e o bagaço de azeitona apresenta TS intermédias. De facto, a amostra de casca/miolo de amêndoa apresenta o melhor comportamento de todas as biomassas testadas, sendo a TS relativamente elevada, 1254°C, e as

temperaturas subsequentes superiores a 1400°C. As cinzas de bagaço/carço de azeitona apresentam uma TS intermédia, mas atingem a TF próximo dos 1422°C.

É interessante comparar os resultados obtidos pelo teste de fusibilidade de cinza da amostra de carço de azeitona e casca de amêndoa com os parâmetros limitantes de temperatura de fusão indicados pelo selo de qualidade BiomaSUD para o mesmo tipo de biomassas. As temperaturas que o BiomaSUD considera são a TD (2ª temperatura) e a TF (última temperatura), em parte devido à dificuldade de obter a temperatura TS (1ª temperatura). No caso da casca de amêndoa verifica-se que os parâmetros de temperatura de fusibilidade correspondentes à classe A e B são cumpridos, o que significa que a temperatura de fusão é suficientemente elevada e não é impedimento à atribuição do selo de qualidade BiomaSUD. De facto, para lhe ser atribuída a classe A, a casca de amêndoa deveria possuir $TD \geq 750^{\circ}\text{C}$ e $TF \geq 1400^{\circ}\text{C}$, situação que se verifica ($TD \approx 1061^{\circ}\text{C}$ e $TF \approx 1400^{\circ}\text{C}$). Por outro lado, a amostra de carço de azeitona falha todas as temperaturas limitantes, quer na classe A como na classe B. Verifica-se que a $TD \approx 676^{\circ}\text{C}$ e a $TF \approx 753^{\circ}\text{C}$, falhando os limites da classe A ($TD \geq 750^{\circ}\text{C}$ e $TF \geq 1375^{\circ}\text{C}$) e da classe B ($TD \geq 750^{\circ}\text{C}$ e $TF \geq 1300^{\circ}\text{C}$), situação que impediria a atribuição do selo de qualidade. Já as biomassas de mistura de amêndoa e azeitona parecem cumprir os parâmetros de fusibilidade correspondentes às biomassas correspondentes do mesmo fruto.

Nas Figuras 61 e 62 apresentam-se as placas de alumina que serviram de base para os ensaios de fusibilidade de cinza, após a finalização dos mesmos.



Figura 61 – Placa de fusibilidade da BAT2.



Figura 62 – Placa de fusibilidade da BAT2A.

Na Figura 61 observa-se o resultado do teste de fusibilidade da amostra de casca/miolo de amêndoa. O provete reduziu substancialmente o seu tamanho, mas conservou o formato da pirâmide, não chegando a fluir na totalidade, ou seja, não atingiu o ponto considerado para a Temperatura de *Flow* (TF). Na Figura 62 observa-se o resultado do teste de fusibilidade da cinza de casca de amêndoa. Verificou-se que também esta amostra não atingiu a fase correspondente à Temperatura de *Flow* (TF) durante o ensaio. Contudo, a imagem da placa revela o espalhamento do material. A possível interação do material da cinza com a placa alumina, evidente na Figura 62, pode ter dado origem ao achatamento

completo do provete no período de arrefecimento antes de a placa ser retirada do forno. O forte ataque da cinza à placa de alumina demonstra a agressividade da cinza.

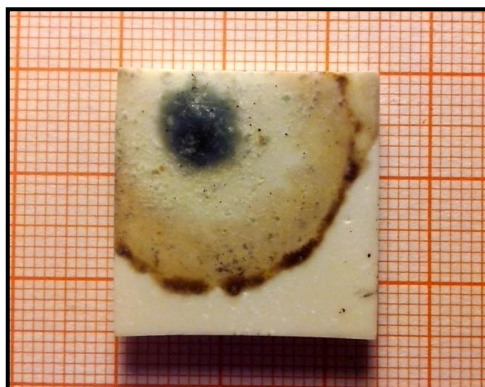


Figura 63 – Placa de fusibilidade da BAT3.



Figura 64 – Placa de fusibilidade da BAT4.

Na Figura 63 é possível observar o resultado do teste de fusibilidade realizado à amostra de bagaço/carço de azeitona. Esta amostra apresenta-se completamente fluidificada, tendo atingido a ponto correspondente à Temperatura de *Flow* (TF). Esta amostra apresentou um espalhamento completo sobre a maior parte da placa. Na Figura 64 observa-se o resultado do teste de fusibilidade realizado à amostra de caroço de azeitona. Esta amostra é, de entre as 4 em análise, a que revelou uma Temperatura de *Flow* (TF) mais baixa, resultando uma fluidificação total. Ao contrário da sua congénere, a BAT3, esta apresentou um espalhamento do material numa área bastante mais reduzida.

9.5 Previsão de comportamentos problemáticos das biomassas

Em seguida apresentam-se os vários índices calculados com base no comportamento ou composição da biomassa ou cinza, que foram apresentados no capítulo 7.2 desta dissertação, sendo atribuída uma classificação correspondente à intensidade do fenómeno em análise tendo em conta os limites de classificação. Para valores de índices muito próximos dos limites, a classificação é assinalada com o uso de parênteses.

9.5.1 Índice com base nas temperaturas de fusibilidade de cinzas

I_{FC} . Os resultados obtidos para o Índice I_{FC} (equação 20) encontram-se na Tabela 30.

Tabela 30 – Índice Fusibilidade das Cinzas - I_{FC} .

Cinza	BAT 2 (Casca/miolo de amêndoa)	BAT 2A (Casca de amêndoa)	BAT 3 (Bagaço/carço de azeitona)	BAT 4 (Carço de azeitona)
I_{FC} (°C)	1295 ± 15	779 ± 12	1110 ± 4	659 ± 4
Tendência <i>slagging</i> (Lopez)	Média.	Severa.	Severa.	Severa.
Tendência <i>slagging</i> (Raask)	Média.	Severa.	Média.	Severa.

Os valores dos índices de fusibilidade das cinzas I_{FC} , baseado nos resultados dos ensaios de fusibilidade realizados, revelam o carácter problemático de todas as cinzas das biomassas em estudo. Os resultados apontam para duas cinzas particularmente problemáticas, a de caroço de azeitona e a de casca de amêndoa. A cinza com o melhor comportamento é, segundo este índice, a da casca/miolo de amêndoa. Este índice evidencia a importância das temperaturas iniciais de fusão, TS e TH, em detrimento das duas últimas temperaturas (TH e TF), relevando o papel que as primeiras temperaturas têm nos fenómenos problemáticos que ocorrem em sistemas reais de combustão. Assim, mesmo que uma cinza de biomassa não atinga uma fluidificação intensa ou total, o facto de iniciar o processo de fusão parcial é já de si determinante na ocorrência de fenómenos de *slagging*.

9.5.2 Índices com base na composição química da biomassa

I_A. Os resultados obtidos para o Índice I_A (equação 21) estão na Tabela 31.

Tabela 31 – Índice I_A .

Biomassa	BAT 2 (Casca/miolo de amêndoa)	BAT 2A (Casca de amêndoa)	BAT 3 (Bagaço/caroço de azeitona)	BAT 4 (Caroço de azeitona)
I_A.	3,5	4,4	4,1	3,4
Tendência sintering	Sim.	Sim.	Sim.	Sim.

Quando o índice I_A é superior a 1, pode existir tendência para a aglomeração e sinterização de cinzas, se a combustão ocorrer em sistemas LF, com leitos constituídos por SiO_2 . De acordo com os resultados obtidos para este índice, todas as biomassas em análise possuem tendência para sinterizar uma vez que a fração molar de K e Na está em excesso relativamente à fração molar de Cl e S e por isso, quando o SiO_2 está disponível, há uma maior tendência para a formação de silicatos alcalinos (Visser, 2004). A biomassa com maior tendência para aglomerar corresponde à cinza de Casca de amêndoa (BAT2A), e a que possui menor tendência corresponde à cinza de Caroço de azeitona (BAT4).

I_B. Os valores obtidos para o Índice I_B (equação 22) estão na Tabela 32.

Tabela 32 – Índice I_B .

Biomassa	BAT 2 (Casca/miolo de amêndoa)	BAT 2 ^a (Casca de amêndoa)	BAT 3 (Bagaço/caroço de azeitona)	BAT 4 (Caroço de azeitona)
I_B.	(0,9)	0,7	4,0	1,6
Tendência sintering	(Não.)	Não.	Sim.	Sim.

Os resultados obtidos para I_B indicam a tendência para a sinterização das amostras de bagaço/caroço de azeitona e caroço de azeitona. Verifica-se, tal como para I_A , que a tendência para aglomerar do bagaço/caroço de azeitona (BAT3) é maior do que no caroço de azeitona (BAT4). Por outro lado, as cinzas derivadas de amêndoa não parecem ter tendência para formar aglomerados, uma vez que não ultrapassam 1 (apesar da do I_B da BAT2 estar muito próximo do limite). As amostras que apresentam tendência para aglomerar correspondem àquelas cuja fração molar de K e Na e Si está em excesso relativamente à fração molar de Ca, P e Mg. O Si constitui uma fração molar minoritária em qualquer uma destas biomassas e por isso esta tendência será maior se o sistema de combustão for um LF com leite constituído por SiO_2 , passível de formação de silicatos superficiais de K e Na (Visser, 2004).

I_C . Os valores obtidos para o Índice I_C (equação 23) e condições de validade do índice estão na Tabela 33.

Tabela 33 – Índice I_C .

Biomassa	BAT 2 (Casca/miolo de amêndoa)	BAT 2 ^a (Casca de amêndoa)	BAT 3 (Bagaço/caroço de azeitona)	BAT 4 (Caroço de azeitona)
Somatório da fração dos óxidos ($\text{K}_2\text{O}+\text{Si}_2\text{O}$) na cinza	41,1%	34,5%	72,5%	55,8%
g de Si por kg de biomassa	0,1	0,1	3,1	0,4
g de K por kg de biomassa	5,1	1,2	25,5	4,0
I_C .	43,1	6,9	5,8	6,8
Tendência <i>slagging</i>	Não válido.	Não válido.	Sim.	Não válido.

Apenas a amostra de bagaço/caroço de azeitona preenche todos os requisitos necessários à validação da utilização deste índice. Todos os outros falham pelo menos um dos parâmetros necessários para a sua aplicação, quer seja a presença de K e Si nas biomassas, quer seja o somatório dos seus óxidos K_2O e SiO_2 nas cinzas. Conclui-se portanto que o índice não se adequa à análise da maioria destas amostras, especialmente devido ao baixo conteúdo em Si. Contudo, para o bagaço/caroço de azeitona, que cumpre as condições, o I_C aponta para uma forte tendência de formação de cinzas amolecidas ou fundidas, designadamente silicatos de potássio com baixos pontos de fusão (Visser, 2004).

I_X . Os valores obtidos para o Índice I_X (equação 24) estão na Tabela 34.

Tabela 34 – Índice I_X .

Biomassa	BAT 2 (Casca/miolo de amêndoa)	BAT 2 ^a (Casca de amêndoa)	BAT 3 (Bagaço/caroço de azeitona)	BAT 4 (Caroço de azeitona)
I_X .	0,04	0,2	(0,9)	0,3
Tendência <i>slagging</i>	A mais baixa.		(A mais elevada.)	

Este índice aplica-se melhor à análise das amostras que possuem baixos valores de fósforo uma vez que não é incluído no índice. De acordo com a análise elementar fornecida, as biomassas com menores teores de fósforo são a casca de amêndoa (≈ 870 mg/kg.biomassa (bs)) e o caroço de azeitona (≈ 430 mg/kg.biomassa (bs)). Como tal, o Índice I_X poderá caracterizar mais eficazmente a amostra de caroço de azeitona e casca de amêndoa e parece ser menos adequado para caracterizar a amostra de bagaço/caroço de azeitona (≈ 1900 mg/kg.biomassa (bs)) e a casca de amêndoa/miolo (≈ 2230 mg/kg.biomassa (bs)).

Sabendo que, quanto menor for o valor de I_X , menor será a tendência para a fusão de cinzas, constata-se que a casca/miolo de amêndoa é, segundo o índice, a amostra menos propensa para a fusão de cinzas, situação que se pode dever à sua elevada concentração em Ca e Mg relativamente a Si. A disponibilidade destes pode levar à formação de silicatos de cálcio ou magnésio, que se caracterizam por temperaturas de fusão mais altas que as de, por exemplo, silicato de potássio (Sommersarcher *et al.*, 2012). A amostra de bagaço/caroço de azeitona exibe um I_X próximo de 1, o que pode corresponder a uma maior tendência para a fusão, quando comparado com as outras biomassas, sendo as proporções dos compostos Si e (Ca + Mg) quase equivalentes, o que pode dever-se à maior concentração de Si nesta biomassa, relativamente a todas as outras.

I_Y . Os valores obtidos para o Índice I_Y (equação 25) estão na Tabela 35.

Tabela 35 – Índice I_Y .

Biomassa	BAT 2 (Casca/miolo de amêndoa)	BAT 2A (Casca de amêndoa)	BAT 3 (Bagaço/caroço de azeitona)	BAT 4 (Caroço de azeitona)
I_Y	2,4	2,8	6,8	2,2
Tendência <i>slagging</i>			A mais elevada.	A mais baixa.

Este índice foi desenvolvido para análise das amostras que possuem valores elevados de fósforo. Como tal, o I_Y pode ser mais adequado à caracterização das amostras de casca/miolo de amêndoa e bagaço/caroço de azeitona e poderá ser menos adequado para caracterizar a amostra de caroço de azeitona.

A amostra de bagaço/caroço de azeitona (BAT3) é, segundo I_Y , a que apresenta um valor mais elevado podendo significar uma tendência mais elevada para a fusão de cinzas, destacando-se claramente das restantes cinzas em análise. Isto pode dever-se à tendência que esta cinza apresenta para formar fosfatos de K com temperaturas de fusão relativamente baixas, uma vez que apresenta também teores bastante elevados de K nas suas cinzas (Sommersarcher *et al.*, 2012). As restantes biomassas apresentam um I_Y muito semelhante e consideravelmente mais baixo que a do bagaço/caroço de azeitona.

Interessa destacar que os testes de fusibilidade levados a cabo neste estudo não parecem coerentes com os valores de I_Y , em especial no caso do caroço de azeitona que evidenciou baixas temperaturas de fusibilidade. Nos ensaios de fusibilidade esta amostra demonstrou uma forte tendência para fundir a temperaturas relativamente baixas.

I_Z . Os valores obtidos para o Índice I_Z (equação 26) estão na Tabela 36.

Tabela 36 – Índice I_Z .

Biomassa	BAT 2 (Casca/miolo de amêndoa)	BAT 2A (Casca de amêndoa)	BAT 3 (Bagaço/caroço de azeitona)	BAT 4 (Caroço de azeitona)
I_Z.	0,02	0,2	0,2	0,2
Tendência slagging	Inconclusivo.	Inconclusivo.	Inconclusivo.	Inconclusivo.

Segundo Sommersacher *et al.* (2012) para valores menores que 2,5 os resultados de I_Z são inconclusivos. Tendo em conta a gama de valores obtidos para I_X entre 0,02 e 0,2, nenhuma das biomassas pode ser corretamente caracterizada por este índice, o que se pode dever à reduzida concentração de Si nas biomassas em estudo.

S/Cl. Os valores obtidos para o índice S_{Cl} (equação 27) estão na Tabela 37.

Tabela 37 – Índice S_{Cl} .

Cinza	BAT 2 (Casca/miolo de amêndoa)	BAT 2A (Casca de amêndoa)	BAT 3 (Bagaço/caroço de azeitona)	BAT 4 (Caroço de azeitona)
S/Cl.	11,5	(1,9)	0,9	1,2
Tendência de corrosão	Baixa	(Elevada)	Elevada.	Elevada.

De acordo com os valores obtidos para este índice, a tendência para fenómenos de corrosão de alta temperatura é elevada para todas as amostras em estudo, excepto para a casca/miolo de amêndoa. Segundo S/Cl a biomassa que apresenta maior tendência corrosiva é a de bagaço/caroço de azeitona, que apresenta o menor índice, e a biomassa que apresenta menor tendência corrosiva é a de bagaço/caroço de azeitona.

9.5.3 Índices com base na composição química das cinzas

$R_{b/a}$. Os valores obtidos para o Índice $R_{b/a}$ (equação 28) estão na Tabela 38.

Tabela 38 – Índice $R_{b/a}$.

Cinza	BAT 2 (Casca/miolo de amêndoa)	BAT 2 ^a (Casca de amêndoa)	BAT 3 (Bagaço/caroço de azeitona)	BAT 4 (Caroço de azeitona)
$R_{b/a}$	15,0	6,8	4,9	7,4
Tendência <i>slagging</i>	Inconclusivo.	Inconclusivo.	Inconclusivo.	Inconclusivo.

Segundo Teixeira (2012) este índice apresenta um conjunto de falhas que o tornam pouco adequado para a aplicação a biomassas porque o índice considera que os óxidos alcalinos e alcalino-terrosos decrescem as temperaturas de fusão, enquanto os óxidos ácidos aumentam a temperatura de fusão, pressuposto que não está totalmente correto, uma vez que esta relação não aparenta ser puramente matemática. Para além destes problemas, os valores calculados para $R_{b/a}$ excedem os intervalos característicos propostos por Pronobis (2005) e Rask (1985), o que impossibilita a extração de quaisquer conclusões, demonstrando a sua não aplicabilidade às biomassas em estudo.

R_s . Os valores obtidos para o índice R_s (equação 29) estão na Tabela 39.

Tabela 39 – Índice R_s .

Cinza	BAT 2 (Casca/miolo de amêndoa)	BAT 2 ^a (Casca de amêndoa)	BAT 3 (Bagaço/caroço de azeitona)	BAT 4 (Caroço de azeitona)
R_s	0,7	0,1	0,6	0,2
Tendência <i>slagging</i>	Média.	Baixa.	(Média)	Baixa.

De acordo com os valores de R_s , a biomassa com menor tendência para *slagging* é a casca de amêndoa, seguida pelo caroço de azeitona. Tanto a casca/miolo de amêndoa como o bagaço/caroço de azeitona apresentam valores próximos do limite de tendência média para a formação de *slag*. Estes resultados não estão de acordo com os resultados obtidos nos testes de fusibilidade levados a cabo no decorrer deste estudo. Os resultados dos testes de fusibilidade demonstram que o caroço de azeitona tem uma forte tendência para amolecer a temperaturas relativamente baixas, enquanto a casca/miolo de amêndoa apresenta o melhor comportamento de entre todas as amostras, revelando as temperaturas de fusibilidade mais elevadas. Esta situação faz com que a aplicação deste índice para a análise destas biomassas pareça ser desadequada, o que se pode dever em grande medida aos reduzidos teores de enxofre (S) nas biomassas em estudo.

F_u . Os valores obtidos para o índice F_u (equação 30) estão na Tabela 40.

Tabela 40 – Índice F_u .

Cinza	BAT 2 (Casca/miolo de amêndoa)	BAT 2A (Casca de amêndoa)	BAT 3 (Bagaço/carço de azeitona)	BAT 4 (Carço de azeitona)
F_u	8,7	1,0	14,0	3,1
Tendência <i>fouling</i>	Alta.	Média.	Alta.	Alta.

Verifica-se que, segundo este índice, todas as amostras apresentam alguma tendência para a ocorrência de fenómenos de *fouling*, mais ou menos intensa. Para as amostras de bagaço/carço de azeitona, casca/miolo de amêndoa e carço de azeitona os índices F_u indicam uma alta tendência para ocorrência de *fouling* nos sistemas de combustão. A amostra de bagaço/carço de azeitona apresenta o valor de F_u mais elevado das quatro amostras, situação que se deve, em grande medida, à elevada presença de K nesta biomassa. A amostra de casca de amêndoa é a única que apresenta uma tendência de *fouling* média, a menor das quatro biomassas em estudo, situação explicada pelos menores valores de K nesta biomassa. O Na é pouco significativo nas amostras de biomassa estudadas.

S_r . Os valores obtidos para o índice S_r (equação 31) estão na Tabela 41.

Tabela 41 – Índice S_r .

Cinza	BAT 2 (Casca/miolo de amêndoa)	BAT 2A (Casca de amêndoa)	BAT 3 (Bagaço/carço de azeitona)	BAT 4 (Carço de azeitona)
S_r	4,3	18,6	48,2	22,5
Tendência <i>slagging</i>	Alta.	Alta.	Alta.	Alta.

Verifica-se que os valores de S_r são todos inferiores ao valor (65) abaixo do qual a tendência para fenómenos de *slagging* é considerada alta. A biomassa que apresenta o menor valor de S_r é a casca/miolo de amêndoa, devido à baixa presença relativa de Si nesta biomassa, o que poderá corresponder à formação de *slag* menos viscosa. O bagaço/carço de azeitona apresenta o S_r mais elevado, podendo originar um slag de maior viscosidade. A aplicabilidade deste índice às biomassas em estudo é questionável, uma vez que os testes de fusibilidade indicam que a amostra de casca/miolo de amêndoa (BAT2) é a que apresenta as temperaturas de fusibilidade mais elevadas, enquanto as duas biomassas derivadas de azeitona (BAT3 e BAT4) apresentam as temperaturas de fusibilidade mais baixas do que BAT2, contrariando os resultados de S_r . A fraca aplicabilidade deste índice poderá também estar relacionada com a reduzida concentração de Si nestas biomassas.

9.5.4 Indicadores de concentração de elementos

Na Tabela 42 apresenta-se uma comparação entre os valores de referência de concentração e os valores que caracterizam as biomassas em estudo. A cor vermelha indica a ultrapassagem dos valores de referência e a possibilidade da ocorrência do fenómeno problemático associado. A cor verde indica que a biomassa se encontra dentro dos valores limite estabelecidos por Obernberger (1997), para uma combustão isenta dos problemas identificados.

Tabela 42 – Indicadores de concentração de elementos (Obernberger, 1997).

Elementos na biomassa ou na cinza	Concentração máxima e intervalos para combustão livre de problemas (%bs)	Problemas identificados se limites forem ultrapassados	BAT 2 (Casca/miolo de amêndoa)	BAT 2A (Casca de amêndoa)	BAT 3 (Bagaço/caroço de azeitona)	BAT 4 (Caroço de azeitona)
Cl (base de biomassa)	<0,1	Corrosão e emissões de HCl	0,011%	0,009%	0,31%	0,05%
S (base de biomassa)	<0,1	Corrosão	0,056%	0,008%	(0,12%)	0,03%
Ca (base de cinza)	15-35	Baixos pontos de fusão, <i>slagging</i>	10,7%	(13,8%)	6,3%	17,2%
Mg (base de cinza)	>2,5	Baixos pontos de fusão, <i>slagging</i>	6,6%	(2,4%)	1,9%	3,3%
K (base de cinza)	<7,0	Baixos pontos de fusão, <i>slagging</i> , formação de depósitos e corrosão	33,3%	24,2%	49,4%	38,6%
Na (base de cinza)	<0,6	Baixos pontos de fusão, <i>slagging</i> , formação de depósitos e corrosão	0,3%	0,4%	(0,9%)	0,2%

Em primeira análise verifica-se que nenhuma das biomassas estudadas está isenta de potenciais problemas para aplicações de combustão. A amostra de bagaço/caroço de azeitona destaca-se por reunir todos os fatores adversos referenciados. A amostra de casca/miolo de amêndoa não cumpre dois valores de referência (Ca e K), embora o Ca seja considerável, e a casca de amêndoa não cumpre três desses limites (Ca, Mg e K), embora o Ca e Mg sejam relativamente próximos dos valores de referência. A amostra de bagaço/caroço de azeitona surge como a biomassa mais problemática, falhando todos os limites de referência, embora o S seja relativamente baixo e o Na também. O caroço de azeitona surge como a biomassa menos problemática das quatro biomassas, com apenas um fator adverso, o K, em concentração muito excessiva.

O parâmetro mais problemático nestas biomassas aparenta ser a concentração de potássio (K), uma vez que todas as amostras ultrapassam o limite recomendado de concentração nas cinzas para uma combustão não problemática. Esta situação pode indiciar a possibilidade de as cinzas possuírem baixas temperaturas de fusão, levando à formação de depósitos e poderem provocar *fouling* e corrosão. Os parâmetros menos problemáticos nestas biomassas são o teor do Cl, S e Na, uma vez que apenas no caso do bagaço/caroço de azeitona esses limites são ultrapassados, mas ainda assim em pequena magnitude, confirmando que as biomassas destes tipo apresentam baixos teores de Na e S.

9.6 Modelação das reações de combustão

Foi simulada a combustão de cada uma das biomassas com recurso ao *software* FactSage™ e bases de dados FactPS, FToxid, FTsalt. A simulação da combustão foi efetuada para 1kg de biomassa para 3 temperaturas diferentes, 550°C, 850°C e 1000°C, com 50% de excesso de ar. Obteve-se para cada valor de temperatura a concentração dos compostos e respetivas fases em equilíbrio termodinâmico (sólida, líquida e gasosa).

Numa segunda fase da modelação simulou-se o arrefecimento dos constituintes da fração sólida e líquida obtidas após aquecimento, por forma a obter uma fase sólida de constituição estável e semelhante às cinzas caracterizadas por FTIR, DRX e pelo teste de fusibilidade de cinzas. Não se considerou a fração gasosa presente às altas temperaturas para simulação de arrefecimento, uma vez que se pretende simular uma cinza idêntica à que é produzida na mufla de laboratório, na qual os gases de combustão são removidos do contacto da cinza devido à renovação de ar usada no equipamento. O arrefecimento foi realizado num só passo entre cada temperatura de combustão (550°C, 850°C e 1000°C) e a temperatura ambiente (neste caso 25°C). Tal como descrito na metodologia experimental (cf. capítulo 8.1.7), não se consideraram os compostos com uma concentração inferior a 0,05g/kg de biomassa.

9.6.1 Compostos em equilíbrio a altas temperaturas (550°C, 850°C e 1000°C)

Da modelação da combustão de biomassa tomaram-se os compostos em fase sólida ou “*melt*”, possivelmente constituintes de cinzas para cada temperatura em estudo. Os resultados apresentam-se em grama de espécie formada por cada 1kg de biomassa sujeita a combustão, nas Tabelas 43 à 46.

BAT2 - Casca/miolo de Amêndoa

Tabela 43 – Compostos sólidos e “*melt*” da combustão BAT2 (a 550°C, 850°C e 1000°C).

BAT2 – Miolo/casca de amêndoa					
Composto	g/kg de biomassa	Composto	g/kg de biomassa	Composto	g/kg de biomassa
550°C		850°C		1000°C	
Ca ₅ HO ₁₃ P ₃	3,9	Ca ₅ HO ₁₃ P ₃	3,9	-	-
-	-	-	-	Ca ₃ (PO ₄) ₂	4,0
Fe ₂ O ₃	0,1	Fe ₂ O ₃	0,1	Fe ₂ O ₃	0,1
K ₂ Al ₁₂ O ₁₉	0,4	-	-	-	-
K ₂ CO ₃	4,4	-	-	-	-
K ₂ HPO ₄	1,5	K ₂ HPO ₄	3,5	K ₂ HPO ₄	1,1
-	-	K ₂ SiO ₃	0,4	-	-
K ₂ SO ₄	3,0	K ₂ SO ₄	3,0	K ₂ SO ₄	2,8
-	-	KAlO ₂	0,9	KAlO ₂	0,6
KAlSiO ₄	0,5	-	-	KAlSiO ₄	0,5
KCl	0,2	-	-	-	-
Mg ₃ P ₂ O ₈	3,4	Mg ₃ P ₂ O ₈	1,9	Mg ₃ P ₂ O ₈	3,4
Na ₃ (PO ₄)	0,1	Na ₃ (PO ₄)	0,1	Na ₃ (PO ₄)	0,1
TOTAL	17,5	TOTAL	13,8	TOTAL	12,6

Na modelação dos compostos presentes nas cinzas da combustão de miolo/casca de amêndoa, registam-se as seguintes alterações:

- ➔ Entre 550°C e 850°C desaparecem os compostos $K_2Al_{12}O_{19}$, K_2CO_3 , $KAlSiO_4$ e KCl . Surgem os compostos K_2SiO_3 e $KAlO_2$.
- ➔ Entre 850°C e 1000°C desaparecem os compostos $Ca_5HO_{13}P_3$ e K_2SiO_3 . Surgem os compostos $KAlSiO_4$ (existente a 550°C) e $Ca_3(PO_4)_2$.

O somatório das espécies sólidas produzidas a 550°C é próximo do teor de cinzas obtido na caracterização físico-química (19,9 g/kg) (cf. Tabela 24). Verificou-se uma diminuição do somatório das espécies sólidas formadas à medida que a temperatura sobe, o que pode significar que há perda de espécies para a fase gasosa.

BAT2A - Casca de Amêndoa

Tabela 44 – Compostos sólidos e “melt” da combustão BAT2A (a 550°C, 850°C e 1000°C).

BAT2A – Casca de amêndoa					
Composto	g/kg de biomassa	Composto	g/kg de biomassa	Composto	g/kg de biomassa
550°C		850°C		1000°C	
$AlPO_4$	0,1	-	-	-	-
$Ca_3(PO_4)_2$	1,7	$Ca_3(PO_4)_2$	1,7	$Ca_3(PO_4)_2$	1,7
K_2HPO_4	2,0	K_2HPO_4	2,0	K_2HPO_4	2,0
K_2SO_4	0,4	K_2SO_4	0,3	-	-
$KAlSi_2O_6$	0,4	$KAlSi_2O_6$	0,5	$KAlSi_2O_6$	0,5
$Mg_3P_2O_8$	0,4	$Mg_3P_2O_8$	0,4	$Mg_3P_2O_8$	0,4
TOTAL	5,0	TOTAL	4,8	TOTAL	4,6

Na modelação dos compostos presentes nas cinzas da combustão de casca de amêndoa, registam-se as seguintes alterações:

- ➔ Entre as cinzas de 550°C e 850°C desaparece o composto $AlPO_4$ e não surge qualquer composto novo.
- ➔ Entre as cinzas de 850°C e 1000°C desaparecem os compostos K_2SO_4 e $Na_3(PO_4)$. Não surge qualquer composto novo.

O somatório das espécies sólidas produzidas a 550°C é próximo do teor de cinzas obtido na caracterização físico-química (5,5 g/kg) (cf. Tabela 24). Verificou-se uma ligeira diminuição de massa de sólidos com o aumento da temperatura.

BAT3 - Bagaço/carço de Azeitona

Tabela 45 – Compostos sólidos e “melt” da combustão BAT3 (a 550°C, 850°C e 1000°C).

BAT3 – Bagaço/carço de azeitona					
Composto	g/kg de biomassa	Composto	g/kg de biomassa	Composto	g/kg de biomassa
550°C		850°C		1000°C	
Ca ₅ HO ₁₃ P ₃	7,6	Ca ₅ HO ₁₃ P ₃	7,6	Ca ₅ HO ₁₃ P ₃	7,6
Fe ₂ O ₃	1,0	Fe ₂ O ₃	1,0	Fe ₂ O ₃	1,0
K ₂ CO ₃	24,4	K ₂ CO ₃	10,3	-	-
K ₂ Si ₂ O ₅	8,2	-	-	-	-
-	-	K ₂ SiO ₃	16,2	K ₂ SiO ₃ (em melt)	16,2
-	-	K ₂ HPO ₄	2,8	-	-
K ₂ SO ₄	6,2	K ₂ SO ₄	6,2	K ₂ SO ₄	6,1
KAlSiO ₄	3,3	-	-	-	-
-	-	KAlO ₂	2,1	KAlO ₂	2,1
KCl	6,0	-	-	-	-
Mg ₃ P ₂ O ₈	2,1	-	-	Mg ₃ P ₂ O ₈	2,1
Mg ₂ SiO ₄	1,0	-	-	-	-
-	-	MgO	1,5	MgO	0,6
Na ₃ (PO ₄)	1,0	Na ₃ (PO ₄)	1,0	Na ₃ (PO ₄)	0,9
TOTAL	60,8	TOTAL	48,7	TOTAL	36,6

Na modelação dos compostos presentes nas cinzas da combustão de bagaço/carço de azeitona, registam-se as seguintes alterações:

- ➔ Entre as cinzas de 550°C e 850°C desaparecem os compostos K₂Si₂O₅, KAlSiO₄, Mg₃P₂O₈, Mg₂SiO₄ e KCl. Surgem os compostos K₂HPO₄, K₂SiO₃, KAlO₂ e MgO.
- ➔ Entre as cinzas de 850°C e 1000°C desaparecem os compostos K₂CO₃, K₂HPO₄ e Mg₃P₂O₈. Surgem o Mg₃P₂O₈ e o K₂SiO₃ em fase *melt*.

O somatório das espécies sólidas a 550°C é próximo do teor de cinzas da amostra aos 550°C (72,3g/kg) (cf. Tabela 24). Verifica-se uma redução substancial da quantidade de sólidos (e *melt*) com o aumento da temperatura.

O aparecimento de um composto melt na amostra de bagaço/carço de azeitona (BAT3) é assinalável. O K₂SiO₃ atinge a sua temperatura de fusão próximo dos 950°C (Vassilev *et al.*, 2013), sendo por isso justificável a sua ocorrência em *melt* nas cinzas de 1000°C.

BAT4 -Caroço de Azeitona**Tabela 46 – Compostos sólidos e “melt” da combustão BAT4 (a 550°C, 850°C e 1000°C).**

BAT4 – Caroço de azeitona					
Composto	g/kg de biomassa	Composto	g/kg de biomassa	Composto	g/kg de biomassa
550°C		850°C		1000°C	
Ca ₅ HO ₁₃ P ₃	2,2	Ca ₅ HO ₁₃ P ₃	2,2	Ca ₅ HO ₁₃ P ₃	2,2
Ca ₃ Fe ₂ Si ₃ O ₁₂	0,9	-	-	-	-
-	-	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈	1,7	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈	1,9
-	-	CaFe ₂ O ₄	0,4	-	-
-	-	-	-	Fe ₂ O ₃	0,3
K ₂ Ca(CO ₃) ₂	2,8	-	-	-	-
K ₂ CO ₃	2,6	K ₂ CO ₃	0,8	-	-
-	-	K ₂ SiO ₃	0,6	-	-
K ₂ SO ₄	1,2	K ₂ SO ₄	1,2	K ₂ SO ₄	1,1
-	-	KAlO ₂	0,2	-	-
KAlSiO ₄	0,4	-	-	KAlSiO ₄	0,4
KCl	0,9	-	-	-	-
Mg ₂ SiO ₄	0,9	-	-	Mg ₂ SiO ₄	0,1
-	-	MgO	0,3	MgO	0,2
Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	0,1	-	-	-	-
TOTAL	12	TOTAL	7,4	TOTAL	6,2

Na modelação dos compostos presentes nas cinzas da combustão de miolo/casca de amêndoa, registam-se as seguintes alterações:

- ➔ Entre as cinzas de 550°C e 850°C desaparecem os compostos Ca₃Fe₂Si₃O₁₂, K₂Ca(CO₃)₂, KAlSiO₄, Mg₂SiO₄, Na₂Ca₂Si₃O₉ e KCl. Surgem os compostos Ca₃MgSi₂O₈, CaFe₂O₄, K₂SiO₃, KAlO₂ e MgO.
- ➔ Entre as cinzas de 850°C e 1000°C desaparecem os compostos CaFe₂O₄, K₂CO₃, K₂SiO₃ e KAlO₂. Surge o composto Fe₂O₃, novamente KAlSiO₄ (esteve ausente nas cinzas de 850°C) e Mg₂SiO₄.

O somatório dos sólidos obtidos a 550°C é próximo do teor de cinzas de 550°C (13,9g/kg) (cf. Tabela 24). Verifica-se uma diminuição da massa de sólidos produzidos com o aumento da temperatura.

Numa primeira análise à modelação da combustão das quatro diferentes biomassas em estudo, verificou-se que o somatório dos compostos formados sofrem uma perda de massa generalizada com o aumento da temperatura, situação que se deve à transformação física de alguns compostos, essencialmente por decomposição e volatilização de alguns compostos para a fase gasosa. As perdas de massa de compostos sólidos e líquidos entre os 550°C e 1000°C podem ser quantificadas, verificando-se que: a amostra de miolo/casca de amêndoa regista uma perda de 28,1% da sua massa a

550°C; a casca de amêndoa perde 7,8% da massa a 550°C; o bagaço/caroço de azeitona perde quase 40,1% da sua massa a 550°C e o caroço de azeitona perde perto de 48,9% da sua massa a 550°C.

Observou-se o surgimento de um composto amolecido (fase *melt*) à temperatura de 1000°C para a biomassa de bagaço/caroço de azeitona (BAT3). A existência de compostos amolecidos na simulação dá indícios de uma forte tendência para a formação de cinzas fundidas, sendo assim um indicador da possível ocorrência de *slagging* ou aglomeração de leito (no caso de leito fluidificado) em processos de combustão. Com o arrefecimento dos compostos líquidos obtidos a 1000°C (ou temperaturas próximas) é possível que ocorra a sinterização desta cinza ou a agregação de partículas do leito (em sistemas LF) à medida que estes compostos solidificam e recristalizam se ocorrer diminuição de temperatura

9.6.2 Compostos em equilíbrio à temperatura ambiente (25°C)

Com o intuito de reproduzir as condições de estudo das cinzas obtidas em laboratório, simulou-se o arrefecimento dos compostos sólidos e líquidos obtidos na simulação, até à temperatura ambiente (25°C). Nas Figuras 65, 66, 67 e 68 apresentam-se os compostos sólidos, organizados de acordo com a quantidade obtida após arrefecimento para cada temperatura de combustão de partida:

BAT2 - Casca/miolo de Amêndoa

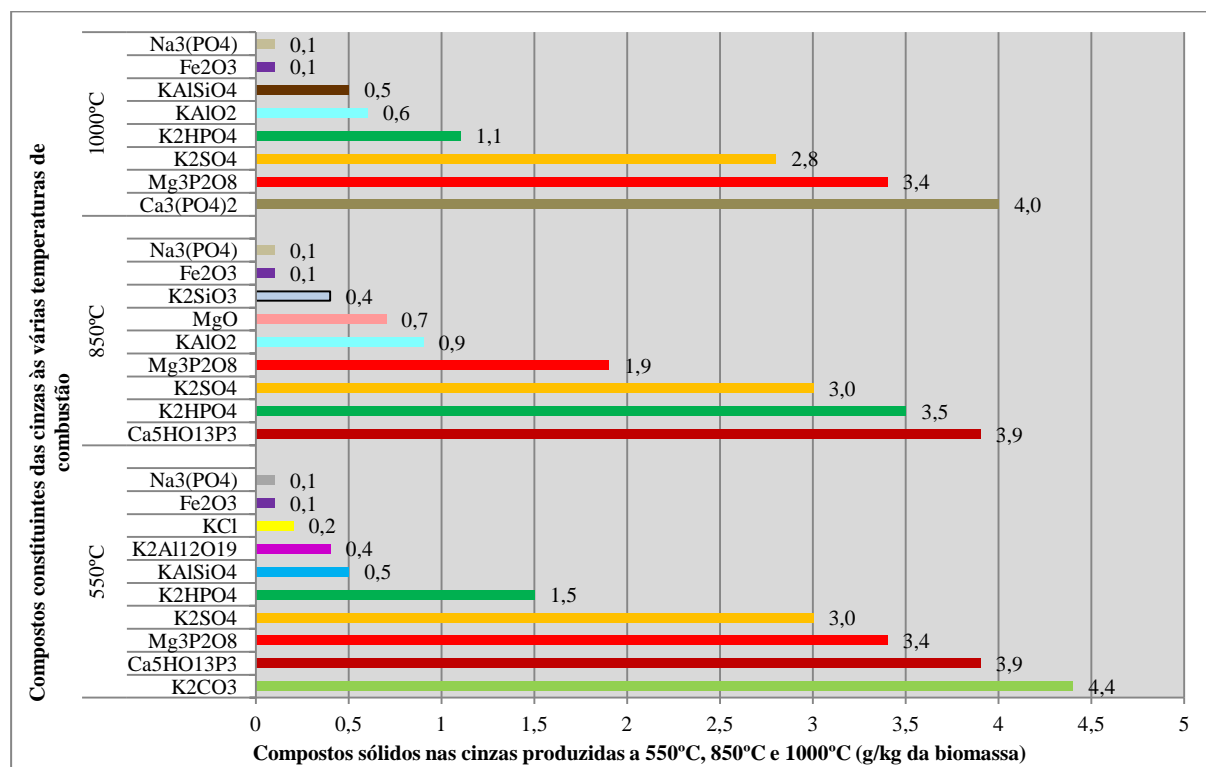


Figura 65 – Simulação FactSage™ para a combustão de 1kg de BAT2 – compostos sólidos.

Os principais compostos sólidos obtidos por arrefecimento na BAT2 são:

- | | |
|---|--------------------------------|
| ▪ $\text{Ca}_5\text{HO}_{13}\text{P}_3$ | ▪ K_2CO_3 |
| ▪ $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$ | ▪ K_2HPO_4 |
| ▪ K_2SO_4 | ▪ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ |

Os resultados da modelação do arrefecimento de casca/miolo de amêndoa (equilíbrio a 25°C) não apresentam muitas diferenças, quando comparados com os resultados da modelação realizada em equilíbrio a altas temperaturas produzidas a 550°C e 1000°C. Esta situação permite concluir que a maioria dos compostos em equilíbrio a altas temperaturas é bastante estável, mesmo quando a temperatura desce. Verificou-se que ao arrefecerem, as cinzas a 850°C perdem $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$ (de 3,4g/kg a 850°C, passa a 1,9g/kg a 25°C), aumenta o teor em K_2HPO_4 (de 1,5g/kg a 850°C, passa a 3,5g/kg a 25°C) e surge um novo composto, o MgO (0,9g/kg), o que provavelmente ocorre à custa de $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$.

O $\text{Ca}_5\text{HO}_{13}\text{P}_3$ é um dos compostos em maior quantidade em cinzas produzidas a 550°C e 850°C. Em cinzas a 1000°C, o composto desaparece por completo, surgindo o $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, situação que pode indicar que este último composto é mais estável a altas temperaturas e que há uma conversão de um no outro.

Outro composto relevante nas cinzas de diferentes temperaturas é o $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$, que a 850°C parece transformar-se em MgO e K_2HPO_4 .

O K_2CO_3 é o composto em maior quantidade nas cinzas produzidas a 550°C, mas desaparece por completo a maiores temperaturas, não sendo detetado a maiores temperaturas, o que se pode dever à decomposição com libertação de CO_2 , aumento de K_2HPO_4 e volatilização como KOH (Knudsen *et al.*, 2004). À sua semelhança, também o KCl desaparece em cinzas produzidas acima de 550°C, o que está de acordo com o que é teoricamente expectável, tendo em conta a volatilização esperada entre os 550°C e os 770°C (Vassilev *et al.*, 2013).

Também o K_2SO_4 , tal como o K_2HPO_4 se distinguem pela forte presença, mesmo em cinzas produzidas até 1000°C.

Outro composto que surge nas cinzas de 850°C e 1000°C é o KAlO_2 . Este aluminato de potássio pode ter, em parte, origem na decomposição de $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_9$, pois este está inicialmente presente a 550°C, mas não é detetado nas cinzas de maior temperatura.

Os restantes compostos podem ser considerados minoritários e incluem silicatos de potássio e alumínio (e.g. KAlSiO_4), óxidos de ferro (Fe_2O_3) e fosfato de sódio ($\text{Na}_3(\text{PO}_4)$).

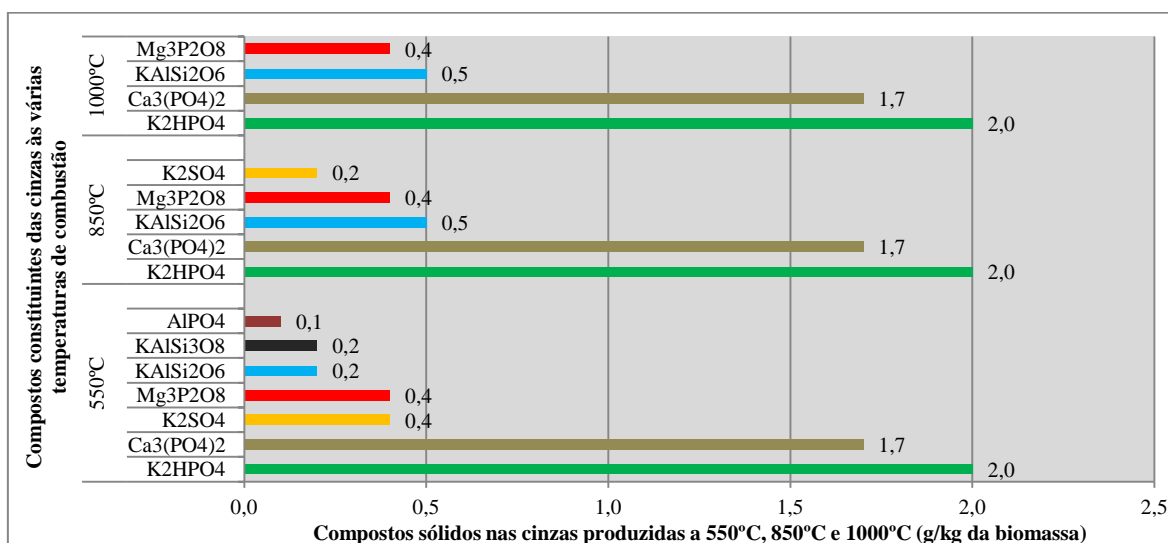
BAT2A - Casca de Amêndoa

Figura 66 – Simulação FactSage™ para a combustão de 1kg de BAT2A – compostos sólidos.

Os principais compostos estimados na BAT2A são:

- K₂HPO₄
- Ca₃(PO₄)₂
- KAlSi₂O₆
- Mg₃P₂O₈

Os resultados da modelação do arrefecimento de casca de amêndoa (equilíbrio a 25°C) registam apenas uma diferença relativamente aos resultados da modelação realizada em equilíbrio a altas temperaturas (nas cinzas de 550°C). Em equilíbrio a 550°C identifica-se a presença de um silicato de Al, o KAlSi₂O₆ (0,4g/kg). No entanto, ao arrefecer este aparenta decompor-se, em parte, noutro silicato de alumínio, surgindo a par de KAlSi₂O₆ (0,2 g/kg), também o KAlSi₃O₈ (0,2 g/kg). O KAlSi₂O₆ é o terceiro composto em maior quantidade na cinza formada a partir de 850°C e mantém-se inalterado a partir dessa temperatura.

Nesta biomassa a quantidade de elementos inorgânicos, ou cinza, é inferior à que existe em BAT2 na qual existe miolo de amêndoa. O miolo pode ser o principal responsável pela maior presença de elementos como Ca, Al, Mg, K, Fe e P, que justificam a maior quantidade de cinzas da BAT2. Consequentemente a quantidade de sólidos formados na ausência de miolo de amêndoa é inferior e parece ser de natureza diferente apesar de serem originárias de uma biomassa do mesmo tipo.

Em maior destaque surge o K₂HPO₄, o composto dominante nas cinzas de casca de amêndoa, estando presente nas cinzas produzidas a 550°C, 850°C e 1000°C e com elevada estabilidade, uma vez que a sua concentração se mantém com o aumento da temperatura (2,0g/kg). A mesma situação se verifica com o segundo composto mais relevante nestas cinzas, o Ca₃(PO₄)₂, que também se mantém inalterado nas cinzas produzidas a diferentes temperaturas (1,7g/kg).

Outro dos compostos mais estáveis nestas cinzas é o $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$, que aparece inalterado em todas as cinzas, mantendo a sua concentração (0,4g/kg) nas cinzas obtidas a 550°C, 850°C e a 1000°C.

Verifica-se o desaparecimento de vários compostos em cinzas produzidas a temperaturas progressivamente maiores, nomeadamente compostos minoritários como K_2SO_4 e AlPO_4 .

BAT3 - Bagaço/carão de Azeitona

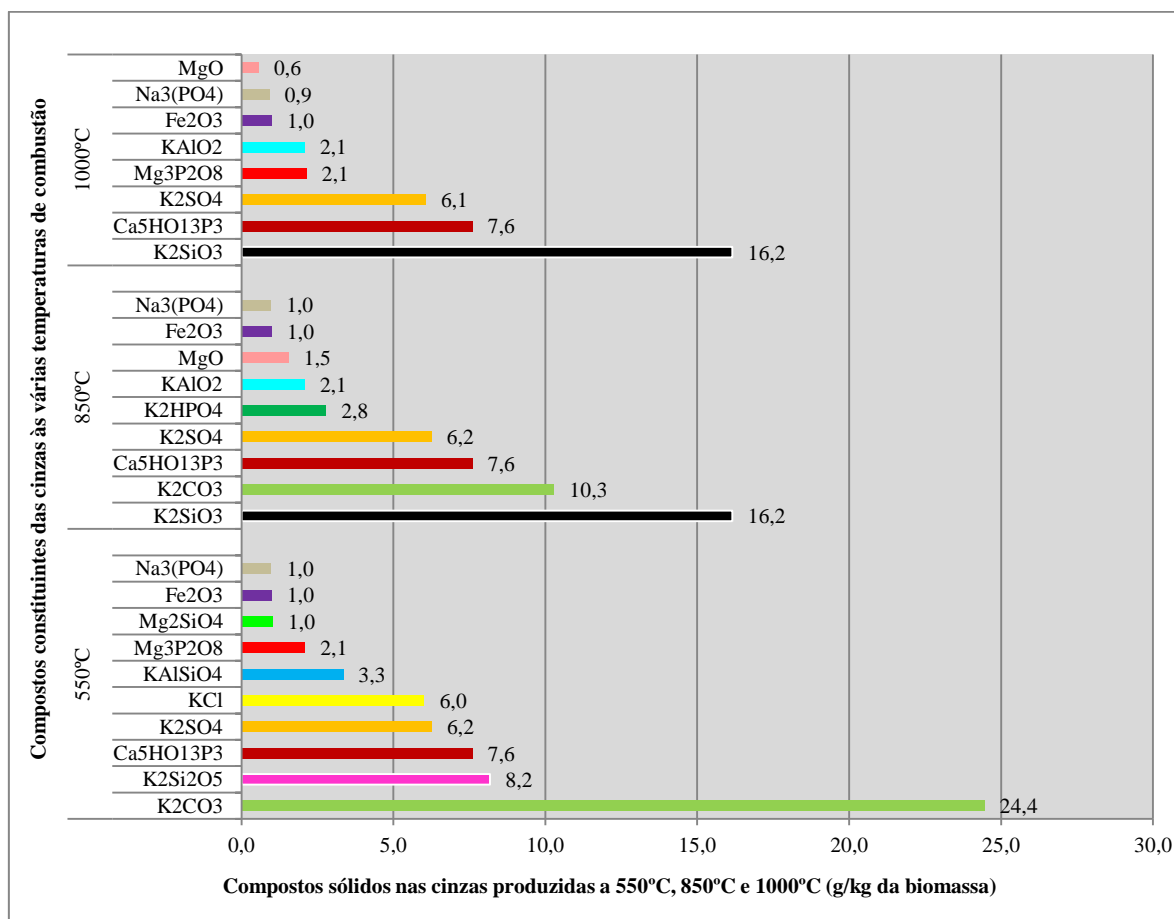


Figura 67 – Simulação FactSage™ para a combustão de 1kg de BAT3 – compostos sólidos.

Na BAT3 os compostos que mais se destacam são:

- K_2CO_3
- $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
- K_2SiO_3
- $\text{Ca}_5\text{HO}_{13}\text{P}_3$
- K_2SO_4
- KCl
- KAlSiO_4

Os resultados da modelação do arrefecimento de bagaço/carão de azeitona (equilíbrio a 25°C) não registam qualquer diferença dos resultados da modelação realizada em equilíbrio a altas temperaturas (550°C, 850°C e 1000°C), que não a passagem do K_2SiO_3 em *melt* para a fase sólida, solidificando à temperatura ambiente. Esta situação permite concluir que os compostos em equilíbrio a altas

temperaturas são bastante estáveis quando a temperatura desce e que os compostos em *melt* parecem não sofrer alterações de composição.

Um composto em grande destaque nas cinzas da BAT3 é o K_2CO_3 . Esta é a espécie em maior quantidade nas cinzas obtidas a 550°C, mas é instável com o aumento da temperatura. Nas cinzas obtidas a 850°C perde-se cerca de metade da massa e a 1000°C já não é previsto, situação que pode dever-se à sua decomposição a altas temperaturas.

O $K_2Si_2O_5$ está presente nas cinzas obtidas a 550°C, mas aos 850°C desaparece, algo que, em parte, se pode justificar com a sua transformação em K_2SiO_3 , que surge nas cinzas obtidas a 850°C.

Uma das espécies mais estáveis, mesmo em cinzas de maiores temperaturas, é o K_2SO_4 . Esta espécie é uma presença constante nas cinzas de diferentes temperaturas, perdendo pouca massa entre os 850°C e os 1000°C. A sua decomposição só é esperada entre 1067 e 1100°C (Olanders, 1995; Teixeira, 2012).

Interessa referir a presença da silvite (KCl), cujo comportamento é semelhante ao registado para a BAT2, embora na cinza de BAT3 seja previsto em maior quantidade. Esse composto, presente aos 550°C, desaparece para temperaturas mais elevadas devido à volatilização, o que justifica a perda de massa de sólidos formados para maior temperatura.

Os restantes compostos podem ser considerados minoritários e incluem $Mg_3P_2O_8$, Mg_2SiO_4 , $KAlO_2$, K_2HPO_4 , Fe_2O_3 , MgO e $Na_3(PO_4)$.

Caroço de Azeitona (BAT4) -

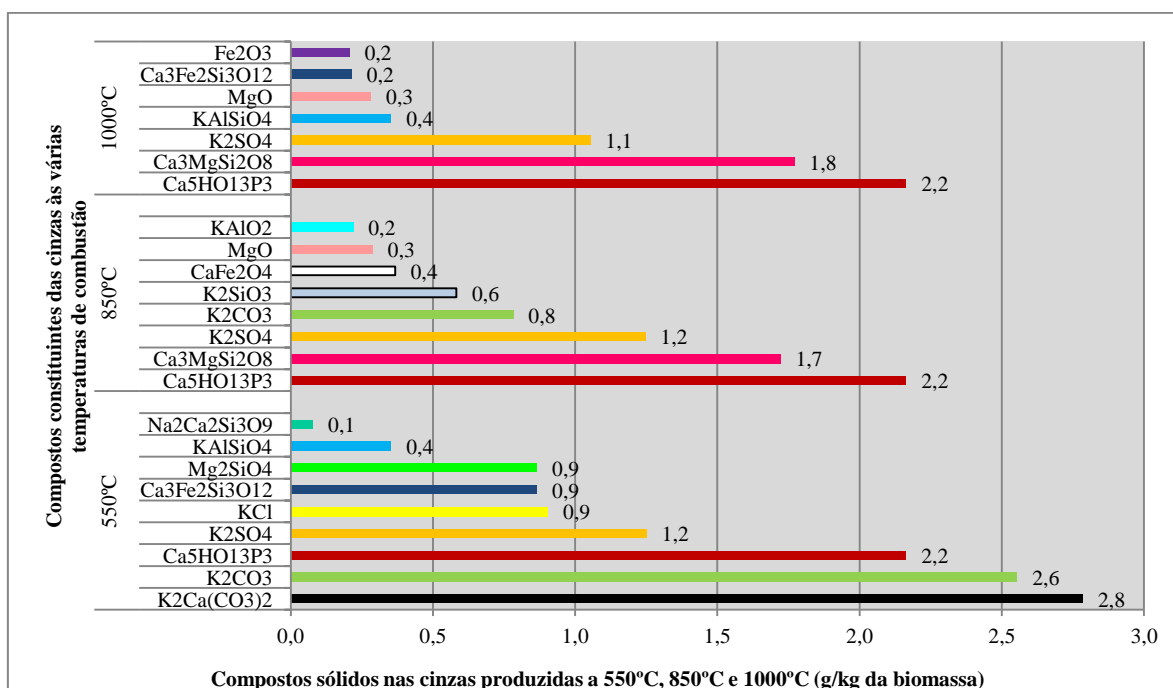


Figura 68 – Simulação FactSage™ para a combustão de 1kg de BAT4 – compostos sólidos.

No BAT4 os compostos que se destacam são:

- | | | |
|--------------------|------------------------|--------------|
| ▪ $K_2Ca(CO_3)_2$ | ▪ $Ca_3MgSi_2O_8$ | ▪ $KAlSiO_4$ |
| ▪ K_2CO_3 | ▪ KCl | ▪ K_2SiO_3 |
| ▪ $Ca_5HO_{13}P_3$ | ▪ $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$ | |
| ▪ K_2SO_4 | ▪ Mg_2SiO_4 | |

Os resultados da modelação do arrefecimento de caroço de azeitona (equilíbrio a 25°C) registam algumas diferenças relativamente aos resultados da modelação realizada em equilíbrio para 1000°C). Em equilíbrio a 25°C está presente $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$ (0,2g/kg), um composto que não existia em equilíbrio a 1000°C e que pode ser resultado da decomposição em parte de Mg_2SiO_4 (0,1g/kg) e de Fe_2O_3 (0,3g/kg). De facto, em equilíbrio a 1000°C é previsto o Mg_2SiO_4 (0,1g/kg), mas este não é previsto após o arrefecimento. O Fe_2O_3 previsto a 1000°C com uma concentração de 0,3g/kg, após arrefecimento reduz-se para 0,2g/kg, indiciando a incorporação de uma parte em $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$ (a 25°C). Para além disto a concentração de MgO aumenta de 0,2g/kg para 0,3g/kg com o arrefecimento, indiciando que algum Mg foi incorporado a partir do Mg_2SiO_4 .

O $K_2Ca(CO_3)_2$ é o composto em maior quantidade na cinza produzida a 550°C, mas a 850°C este composto desaparece. No seu lugar parece surgir o $Ca_3MgSi_2O_8$, uma espécie mais estável em cinzas de alta temperatura e que aumenta ligeiramente entre as cinzas a 850°C e 1000°C. Outro carbonato, o K_2CO_3 , decompõe-se, diminuindo de 550°C para 850°C e não aparecendo nas cinzas de 1000°C. O KCl está presente aos 550°C, mas desaparece na cinza de 850°C.

Algum do potássio que está inicialmente incorporado no $K_2Ca(CO_3)_2$ e KCl pode volatilizar ou, alternativamente, ser incorporado noutros compostos como $KAlO_2$ e K_2SiO_3 nas cinzas de 850°C e o $KAlSiO_4$ com o aumento de temperatura até 1000°C.

O composto mais estável e que surge inalterado em todas as cinzas a todas as temperaturas é o $Ca_5HO_{13}P_3$, sendo maioritário nas cinzas de 850°C e de 1000°C.

Também o K_2SO_4 se revela um composto particularmente resistente a altas temperaturas, praticamente não sofrendo perdas de massa nas cinzas de 1000°C.

Outras espécies como o $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$ e o Mg_2SiO_4 surgem em destaque nas cinzas de 550°C. No entanto, estes compostos desaparecem nas cinzas de 850°C, sofrendo possivelmente alguma decomposição e conversão em espécies como o $Ca_3MgSi_2O_8$, $CaFe_2O_4$ e o MgO .

Os restantes compostos podem ser considerados minoritários. Entre eles incluem-se: $Na_2Ca_2Si_3O_9$, MgO , Fe_2O_3 , $KAlO_2$ e $KAlSiO_4$.

9.7 Comparação de compostos de diferentes métodos

Com o intuito de validar a previsão da constituição de cinzas obtida por modelação com FactSageTM interessa comparar os compostos obtidos com os compostos identificados nas cinzas por análise FTIR e DRX.

Verificou-se uma boa correlação entre os compostos estimados por FactSageTM e os óxidos identificados nas cinzas obtidas em laboratório. A análise por FTIR, por permitir apenas a identificação de alguns grupos funcionais, revelou resultados pouco específicos. Ainda assim foi possível verificar que a maioria dos compostos estimados pela simulação continha os principais grupos funcionais identificados. Os compostos identificados por DRX nem sempre são coincidentes com o que foi previsto pela modelação. Encontraram-se compostos com um arranjo estrutural diferente, situação que pode ser justificada pelas limitações associadas às bases de dados utilizadas pelo FactSageTM ou pela técnica de DRX. Para além disto, as cinzas podem ser ricas em compostos amorfos, não identificáveis por DRX.

Desta forma, a análise comparativa procura verificar se existe concordância entre o que foi identificado por métodos analíticos e os resultados da simulação. É dado destaque aos compostos em que se verificou a simultaneidade de resultados.

9.7.1 Composição analítica VS Composição modelada

BAT2 – Casca/miolo de amêndoa

A composição química da cinza de 550°C (Figura 36) revela a presença de 4 óxidos principais: K₂O (39,9%), P₂O₅ (28,8%), CaO (14,9%) e MgO (10,9%). Esta composição está essencialmente de acordo com as principais espécies estimadas pelo FactSageTM. De facto, a modelação FactSageTM estima uma forte presença de compostos como Ca₅HO₁₃P₃, Mg₃P₂O₈, KCl e ainda um vasto conjunto de compostos minoritários onde o potássio é preponderante. É importante ressaltar que a estimativa de composição analítica da cinza não levou em conta a possibilidade de existência de carbonatos, sulfatos e cloretos.

BAT2A – Casca de amêndoa

A composição da cinza a 550°C (Figura 37) revela a presença de 3 óxidos principais: P₂O₅ (39,1%), K₂O (29,1%), CaO (19,3%). Esta composição está essencialmente de acordo com as principais espécies estimadas pelo FactSageTM. De facto, a modelação FactSageTM estima uma forte presença de compostos como K₂HPO₄, Ca₃(PO₄)₂ e ainda um vasto conjunto de compostos minoritários onde o fósforo está em destaque.

BAT3 – Bagaço/caroco de azeitona

A composição da cinza a 550°C (Figura 38) revela a presença de 3 óxidos principais: K₂O (29,1%), Si₂O (13,2%) e P₂O₅ (10,0%). Esta composição está, essencialmente, de acordo com as principais espécies estimadas pelo FactSageTM, nomeadamente o K₂CO₃, K₂Si₂O₅ e Ca₅HO₁₃P₃, para além de um vasto conjunto de compostos minoritários onde o potássio é preponderante.

BAT4 – Caroco de azeitona

A composição da cinza a 550°C (Figura 39) revela a presença de 4 óxidos principais: K₂O (46,3%), CaO (24,1%), o P₂O₅ (10,1%) e o Si₂O (9,5%). Esta composição está, maioritariamente, de acordo com as principais espécies estimadas pelo FactSageTM, nomeadamente o K₂Ca(CO₃)₂, K₂CO₃, Ca₅HO₁₃P₃, e o Ca₃Fe₂Si₃O₁₂.

9.7.2 FTIR VS FactSageTM

Os compostos obtidos por modelação da combustão das biomassas foram sujeitos a uma análise comparativa com os principais grupos funcionais identificados por FTIR das cinzas de 550°C, 850°C e 1000°C. Verificou-se que uma boa correlação de resultados entre a análise FTIR e simulação FactSageTM nas cinzas é boa. A maioria dos compostos presentes nos resultados da simulação foi também identificada pelo FTIR. Para melhor visualização da semelhança de resultados estes foram sistematizados nas Tabelas 47, 48, 49 e 50.

Tabela 47 – Compostos resultantes da modelação VS Grupos funcionais - BAT2.

Grupos funcionais FTIR	Compostos encontrados na simulação FactSage TM em cinzas de diferentes temperaturas		
	550°C	850°C	1000°C
CO ₃ ⁻²	K ₂ CO ₃	Nada em comum no FTIR e modelação	Nada em comum no FTIR e modelação
FeO ₄ ⁻²	Fe ₂ O ₃ (outra forma de óxido de ferro)	Fe ₂ O ₃ (outra forma de óxido de ferro)	Nada em comum no FTIR e modelação
PO ₄ ⁻³	K ₂ HPO ₄ ; Na ₃ (PO ₄)	K ₂ HPO ₄ ; Na ₃ (PO ₄)	K ₂ HPO ₄ ; Na ₃ (PO ₄) ; Ca ₃ (PO ₄) ₂
Silicatos	KAlSiO ₄	K ₂ SiO ₃	KAlSiO ₄
SO ₄ ⁻²	K ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄

Tabela 48 – Compostos resultantes da modelação VS Grupos funcionais - BAT2A.

Grupos funcionais FTIR	Compostos encontrados na simulação FactSage TM em cinzas de diferentes temperaturas		
	550°C	850°C	1000°C
PO ₄ ⁻³	K ₂ HPO ₄ ; Ca ₃ (PO ₄) ₂ ; Al(PO ₄) ; Na ₃ (PO ₄)	K ₂ HPO ₄ ; Ca ₃ (PO ₄) ₂ ; Na ₃ (PO ₄)	K ₂ HPO ₄ ; Ca ₃ (PO ₄) ₂
Silicatos	KAlSi ₂ O ₆ ; KAlSi ₃ O ₈	KAlSi ₂ O ₆	KAlSi ₂ O ₆
SO ₄ ⁻²	K ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	Nada em comum no FTIR e modelação

Tabela 49 – Compostos resultantes da modelação VS Grupos funcionais - BAT3.

Grupos funcionais FTIR	Compostos encontrados na simulação FactSage TM em cinzas de diferentes temperaturas		
	550°C	850°C	1000°C
CO_3^{-2}	K_2CO_3	K_2CO_3	Nada em comum no FTIR e modelação
FeO_4^{-2}	Fe_2O_3 (outra forma de óxido de ferro)	Fe_2O_3 (outra forma de óxido de ferro)	Fe_2O_3 (outra forma de óxido de ferro)
PO_4^{-3}	$\text{Na}_3(\text{PO}_4)$	K_2HPO_4 ; $\text{Na}_3(\text{PO}_4)$	$\text{Na}_3(\text{PO}_4)$
Silicatos	KAlSiO_4 ; $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; Mg_2SiO_4	K_2SiO_3	K_2SiO_3
SO_4^{-2}	K_2SO_4	K_2SO_4	K_2SO_4

Tabela 50 – Compostos resultantes da modelação VS Grupos funcionais - BAT4.

Grupos funcionais FTIR	Compostos encontrados na simulação FactSage TM em cinzas de diferentes temperaturas		
	550°C	850°C	1000°C
CO_3^{-2}	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$; K_2CO_3	K_2CO_3	Nada em comum no FTIR e modelação
FeO_4^{-2}	Nada em comum no FTIR e modelação	Fe_2O (outra forma de óxido de ferro)	Nada em comum no FTIR e modelação
Silicatos	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$; Mg_2SiO_4 ; KAlSiO_4 ; $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$	$\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$; K_2SiO_3	$\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$; KAlSiO_4
SO_4^{-2}	K_2SO_4	K_2SO_4	K_2SO_4

9.7.3 DRX VS FactSageTM

Relativamente à análise DRX e simulação FactSageTM, a correlação de resultados é menor pois a maioria dos compostos estimados pela simulação não coincide com os compostos identificados por DRX.

BAT2 – Casca/miolo de amêndoa

550°C- Em comum entre a simulação e a difração encontra-se o K_2SO_4 e o $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. O $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ detetado por DRX é estimado em FactSageTM sob forma de $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$. Os restantes compostos identificados no DRX não coincidem com a simulação, mas existem compostos semelhantes:

O DRX também identifica a presença de KCaPO_4 e $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, compostos semelhantes a alguns compostos presentes na modelação, mas que não possuem o cálcio na sua estrutura molecular, como é o caso de K_2HPO_4 e K_2CO_3 . Esta situação pode justificar-se com o facto de a modelação considerar que o cálcio fica completamente retido como fosfato, $\text{Ca}_5\text{HO}_{13}\text{P}_3$.

850°C – Os únicos compostos diretamente identificados no DRX e na simulação são o K_2SO_4 e o MgO . Existem, no entanto, outros compostos com uma composição semelhante:

O KCaPO_4 e o KFeO_2 identificados no DRX possuem elementos em comum com os compostos K_2HPO_4 e Fe_2O_3 presentes nos resultados da simulação.

1000°C – A 1000°C não foram encontradas quaisquer correspondências diretas entre os resultados do DRX e os resultados da simulação FactSageTM. No entanto, existem compostos semelhantes:

O KCaPO_4 e $\text{K}_{51}\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_{23}$ o identificados por DRX partilham alguns elementos com o K_2HPO_4 e o $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ encontrados na simulação. O KFeO_2 , detetado em DRX, possui Fe na composição tal como o Fe_2O_3 encontrado na modelação.

BAT2A – Casca de amêndoa

550°C – Existe identidade entre os resultados do DRX e a simulação para o K_2SO_4 e o $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, que é estimado em FactSageTM sob forma de $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$. Os restantes compostos identificados no DRX não são previstos pela simulação, mas existem compostos semelhantes:

O $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ é, também nesta amostra, estimado em FactSageTM sob forma de $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$. O DRX identifica ainda a presença de KCaPO_4 que possui alguns elementos comuns com o K_2HPO_4 identificado nos pela simulação.

850°C - A 850°C não se encontra qualquer identidade entre os resultados da modelação e a análise DRX. Existem, no entanto, alguns compostos com uma composição e estrutura semelhantes:

O $\text{K}_{51}\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_{23}$ detetado em DRX possui elementos em comum com o $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e o K_2HPO_4 presentes na simulação

1000°C - A 1000°C não se encontra qualquer coincidência entre os resultados da modelação e a análise DRX. Existem, no entanto, compostos com uma composição semelhante:

O KCaPO_4 detetado por DRX partilha alguns elementos como o K_2HPO_4 e o $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ estimados pelo FactSageTM.

BAT3 – Bagaço/caroco de azeitona

550°C - Nas cinzas a 550°C encontraram-se dois compostos em comum entre a análise DRX e a simulação, o K_2CO_3 e o KCl . Ressalva-se que o K_2CO_3 surge de forma hidratada na leitura DRX ($\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), situação que pode dever-se à sua exposição à humidade do ar durante o arrefecimento. Os restantes compostos identificados no DRX não coincidem com a simulação, mas existem compostos semelhantes:

O $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ detetado por DRX possui elementos em comum com KAlSiO_4 da modelação. O SiO_2 detetado em DRX está presente em compostos como o $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ou o Mg_2SiO_4 na modelação.

850°C - A 850°C encontra-se novamente o K_2CO_3 . Também nas cinzas a 850°C o composto obtido é o da forma hidratada do carbonato de potássio ($\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Alguns dos restantes compostos apresentam apenas uma composição semelhante:

O ferro presente no KFeO_2 identificado por DRX surge como óxido de ferro Fe_2O_3 na simulação. O K_2MgSiO_4 identificado por DRX tem em comum elementos com o K_2SiO_3 que surge na modelação.

1000°C - A 1000°C não se encontra qualquer correlação direta entre os resultados da modelação e a análise DRX. Existe, ainda assim, um composto com uma composição semelhante, o K_2MgSiO_4 identificado por DRX que partilha elementos com o K_2SiO_3 previsto pela modelação.

BAT4 – Carço de azeitona

550°C - Nas cinzas a 550°C encontram-se dois compostos em comum entre a análise DRX e a simulação, o $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ e o K_2CO_3 , que surge de forma hidratada ($\text{K}_2\text{CO}_3\text{H}_2\text{O}$) na análise DRX. Os restantes compostos identificados no DRX não coincidem com a simulação, mas existem compostos semelhantes como:

O $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ detetado em DRX partilha alguns elementos em comum com o Mg_2SiO_4 e $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ estimados com o FactSageTM nas cinzas de 550°C.

850°C - Tanto por DRX como por modelação é identificada a presença de K_2CO_3 nas cinzas de 850°C (hidratado no DRX). Os restantes compostos identificados no DRX não coincidem com a simulação, mas existem compostos semelhantes como:

O CaO e o Ca_3SiO_5 detetados em DRX têm elementos em comum com o $\text{Ca}_5\text{HO}_{13}\text{P}_3$, o $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ e o CaFe_2O_4 que o FactSageTM prevê nas cinzas de 850°C.

1000°C - Nas cinzas de 1000°C encontra-se apenas um composto em comum entre a análise DRX e a simulação, o MgO . Os restantes compostos identificados no DRX não coincidem com a simulação, mas existem compostos semelhantes como:

O CaO e o $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$ identificados por DRX tem elementos comuns com o $\text{Ca}_5\text{HO}_{13}\text{P}_3$, $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ e o $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ previstos pela simulação de cinzas a 1000°C.

10. Conclusões

A presente dissertação teve como principal objetivo a caracterização de um conjunto de biomassas residuais nacionais provenientes da agro-indústria: casca/miolo de amêndoa (BAT2), casca de amêndoa (BAT2A), bagaço/caroço de azeitona (BAT3) e caroço de azeitona (BAT4). Tendo em consideração a importância do aproveitamento destes resíduos em Portugal, considerou-se oportuno realizar um estudo, não só aos constituintes destas biomassas, como aos comportamentos das suas cinzas durante a combustão, averiguando e caracterizando o seu comportamento a temperaturas de combustão progressivamente mais altas. Com isto pretendeu-se contribuir para o aumento de conhecimentos no campo da combustão de biomassas menos convencionais e possivelmente problemáticas, com o intuito de melhorar a sua utilização em aplicações reais de produção de energia.

Perante a execução do estudo apresentado, obtiveram-se resultados experimentais e teóricos, a partir dos quais se puderam retirar algumas das conclusões abaixo discriminadas, divididas pelos seguintes pontos: análise imediata e elementar, identificação mineralógica de compostos, temperaturas de fusibilidade, previsão de comportamentos problemáticos durante a combustão e modelação termodinâmica da combustão.

Análise imediata e elementar

A análise imediata das quatro biomassas em estudo permitiu verificar que a mistura casca/miolo de amêndoa, a casca de amêndoa e o caroço de azeitona possuem valores relativamente baixos de cinza na sua constituição (1,90%bs, 0,55%bs e 1,39%bs, respetivamente). A mistura de bagaço/caroço de azeitona destaca-se por possuir um teor em cinzas relativamente alto (7,23%bs), quando comparado com as outras biomassas em estudo. Este valor situa-se entre o valor médio de teor de cinzas de um carvão com 21% (bs) de cinza e o valor médio para biomassa lenhosa 3,5% (bs) (Vassilev *et al.*, 2009).

Embora os teores de humidade das amostras ensaiadas fossem moderados (6,4% a 13,4%), constatou-se que a sua influência sobre o PCS das amostras varia entre 210 e 260kJ/kg, por cada diminuição de 1% no teor de humidade. Isto demonstra a importância do pré-tratamento de algumas biomassas e dos ganhos energéticos que podem ser obtidos na combustão através da implementação de processos como a pré-secagem do material, desde que não haja dispêndio de energia durante esse processo.

A influência do teor de cinza no PCI das amostras foi estudada e verificou-se que as variações de PCI por cada 1% de teor de cinza vão desde 190kJ/kg, até 230kJ/kg de combustível. Também aqui se revela o importante papel da fração inorgânica mineral sobre o poder calorífico da biomassa.

O PCI das amostras em estudo varia entre os 22,2MJ/kg (bs) e 19,0 MJ/kg (bs). Estes poderes caloríficos são equivalentes aos de alguns carvões sub-betuminosos de menor qualidade (aproximadamente 20MJ/kg) (Osborne, 2013).

Interessa destacar que a casca de amêndoa apresenta valores elevados de fósforo (P), o bagaço/carço de azeitona, valores muito elevados de potássio (K), e o caroço de azeitona, valores muito elevados de cálcio (Ca), mesmo comparados com biomassas equivalentes encontradas nos estudos de referência.

Verificou-se que as cinzas das quatro amostras são ricas em óxido de potássio (K_2O), destacadamente a BAT3 e BAT4, cuja origem é a azeitona. A BAT2 e BAT2A, cuja origem é o processamento da amêndoa, possuem uma fração de óxido de fósforo (P_2O_5) relativamente elevada nas suas cinzas.

Por forma a caracterizar as biomassas de acordo com a sua acidez, utilizou-se o diagrama ternário de composição e verificou-se que todas as cinzas de biomassas em estudo pertenciam à categoria K-LA, correspondente a baixa acidez e com uma composição tendencialmente rica em fosfatos, sulfatos, cloretos, material vitrificado e alguns silicatos e carbonatos. Os resultados obtidos nestes ensaios estão de acordo com os estudos de Vassilev *et al.*, (2013) para biomassas semelhantes, tendo também identificado algumas destas cinzas na categoria K-LA. O mesmo autor destaca que algumas destas biomassas têm características potencialmente problemáticas, nomeadamente no que diz respeito às suas temperaturas de fusibilidade, que tendem a ser relativamente baixas.

Identificação mineralógica de compostos

Para a identificação mineralógica dos constituintes das cinzas foram utilizados dois métodos distintos, submetendo-se cinzas produzidas a diferentes temperaturas (550°C, 850°C e 1000°C) a análises FTIR e DRX. No decorrer deste estudo ficaram patentes algumas desvantagens e limitações da utilização destes métodos:

O método FTIR é usualmente utilizado na identificação dos modos vibracionais de compostos orgânicos e verificou-se que as possibilidades de identificação são limitadas por se identificarem apenas grupos funcionais genéricos. Para além disto, o facto de algumas bandas identificarem mais do que um grupo funcional pode levar a situações contraditórias durante a análise. Concluiu-se portanto que este método não é muito indicado para a identificação de compostos nas cinzas, apesar de permitir a verificação da existência e variação de grupos funcionais com o aumento da temperatura.

Os resultados obtidos para as análises FTIR indicam que entre as cinzas de 550°C e 850°C ocorrem perdas generalizadas dos grupos funcionais como ClO_3^- , CO_3^{-2} e PO_4^{-3} . Ao mesmo tempo, regista-se o fortalecimento de grupos composicionais como M-OH, SO_4^{-2} e silicatos. Verifica-se que entre as cinzas de 850°C e 1000°C continuam a registar-se perdas nos grupos funcionais de CO_3^{-2} e PO_4^{-3} e adicionalmente dos grupos M-OH e FeO_4^{-2} . Identifica-se também um aumento da importância dos grupos funcionais de SO_4^{-2} e silicatos em algumas cinzas produzidas a 1000°C.

O método DRX é útil à identificação de compostos minerais em cinzas. As suas principais limitações relacionam-se com a incapacidade de deteção de compostos amorfos e a baixa sensibilidade.

As análises DRX permitiram identificar um total de 24 compostos diferentes no conjunto das cinzas analisadas. No cômputo geral verificou-se que com o aumento da temperatura, os difractogramas tornaram-se consideravelmente mais simples, indicando uma perda generalizada de muitos compostos cristalinos. Verificou-se a tendência para o desaparecimento de carbonatos (CO_3), da silvite (KCl), bem como a prevalência de alguns compostos com o aumento da temperatura, destacadamente aqueles ricos em cálcio (e.g CaO) ou magnésio (e.g MgO), bem como alguns silicatos, também ricos em Ca ou Mg (e.g K_2MgSiO_4 e $\text{CaSi}(\text{O}_4, \text{O}_3)$).

Temperaturas de fusibilidade

O teste de fusibilidade de cinzas revelou a existência de maiores ou menores tendências para baixas temperaturas de fusibilidade. A biomassa com o melhor comportamento foi a mistura de casca/miolo de amêndoa (BAT2). Esta amostra possui temperaturas de fusibilidade mais altas que todas as outras biomassas, inclusivamente não sendo possível detetar a Temperatura de *Flow* antes dos 1500°C . Este resultado permite estimar que esta amostra não deverá demonstrar comportamentos problemáticos, no que diz respeito à fusibilidade, em sistemas que operem até temperaturas próximas dos 1250°C . Por outro lado, todas as outras amostras (casca de amêndoa, bagaço/caroco e caroco de azeitona) apresentam temperaturas de fusibilidade consideravelmente mais baixas, que podem ser um indicativo da possibilidade da ocorrência de problemas de *slagging* e sinterização do leito no decorrer da combustão em sistema LF. A casca de amêndoa apresentaram uma Temperatura de *Srinkage* muito baixa (689°C), apesar de não verificar uma fusão intensa, uma vez que as temperaturas de referência seguintes são relativamente altas e a Temperatura de *Flow* não é sequer detetada até aos 1500°C . O bagaço/caroco de azeitona apresenta temperaturas de fusibilidade intermédias, mas atinge a Temperatura *Flow* aos 1422°C . Em destaque surge o caroco de azeitona (BAT4), que apresenta todas as temperaturas de fusibilidade num intervalo muito curto, a primeira (TS) logo aos 649°C e a última (TF) aos 753°C , altura em que a cinza fluidifica totalmente. Estas temperaturas são inferiores à maioria das temperaturas de operação dos sistemas de combustão, o que parece indicar que a sua utilização isolada possa ser potencialmente perigosa para o regular funcionamento funcionamento de caldeiras de combustão.

Previsão de comportamentos problemáticos durante a combustão

A previsão da tendência de combustíveis sólidos para manifestarem comportamentos problemáticos durante a combustão é facilitada pelo cálculo de alguns índices e comparação com valores guia que estão extensivamente divulgados na literatura. Alguns destes índices foram desenvolvidos para o estudo de biomassas e permitiram caracterizar o comportamento das amostras em estudo nesta dissertação. Porém, verificaram-se casos em que os resultados dos índices foram inconclusivos,

nomeadamente com os índices I_C , I_Z e Rb/a . Outros índices pareceram não obter resultados condizentes com os resultados experimentais obtidos, por exemplo, no teste de fusibilidade de cinzas. Esse é o caso do índice I_Y cujo resultado indica que a amostra com menor tendência de *slagging* é o caroço de azeitona, situação que não se confirma no teste de fusibilidade de cinzas, em que esta biomassa é a que apresenta o pior comportamento. Esta discrepância com o resultado de I_Y parece indicar uma fraca aplicabilidade deste índice à caracterização destas biomassas, possivelmente devido ao baixo teor de fósforo na cinza.

A amostra de bagaço/caroço de azeitona (BAT3) foi a biomassa que apresentou os piores resultados, identificada como problemática pelos índices I_B , I_C , I_X , I_Y e F_U . Estes índices indicam a possibilidade de ocorrência de *sintering*, *slagging* e *fouling* no decorrer da sua combustão. Em sentido contrário encontra-se a casca de amêndoa (BAT2A) que apresentou os melhores resultados, sendo identificada como a biomassa menos problemática pelos índices I_B , R_S e F_U .

As biomassas foram também analisadas à luz dos valores de referência elaborados por Obernberger (1997, 2006). De acordo com os limites estipulados por este autor, a amostra de bagaço/caroço de azeitona (BAT3) é a mais problemática, falhando os 6 valores. Isto poderá evidenciar eventuais problemas como corrosão de alta temperatura, baixos pontos de fusão, *slagging* e formação de depósitos em sistemas onde decorra a sua combustão. Por outro lado, a amostra de caroço de azeitona é identificada como a biomassa menos problemática, falhando apenas 1 dos 6 limites possíveis. Ainda assim, esta biomassa pode possuir baixas temperaturas de fusão, o que foi verificado experimentalmente pelo teste de fusibilidade de cinzas levado a cabo neste estudo.

Modelação Termodinâmica da combustão

Tal como referido no capítulo 7.4 desta dissertação, a utilização do *software* FactSage™ para a simulação da combustão de biomassas não está isenta de limitações, nomeadamente por não permitir uma correta modelação de fatores como a dinâmica da renovação do ar de combustão, a impossibilidade de prever reações secundárias entre os compostos, mas também porque em sistemas reais muitas vezes não é atingido o equilíbrio termodinâmico, que serve de base à simulação. Assim, é espetável a existência de alguma dissonância entre os resultados obtidos na simulação e os resultados das análises de identificação analítica.

Contudo, verificou-se que este *software* é capaz de identificar corretamente alguns dos compostos identificados por DRX e a maioria dos grupos funcionais identificados por FTIR. Verifica-se ainda uma boa correlação entre as principais frações de óxidos identificados analiticamente nas cinzas e o conjunto global de compostos modelados.

Ainda assim, verificaram-se poucas diferenças entre os compostos encontrados na simulação em equilíbrio termodinâmico a altas temperaturas e os compostos encontrados na simulação após

arrefecimento. A modelação permitiu identificar uma biomassa potencialmente problemática, a de bagaço/carço de azeitona (BAT3). Nestas cinzas, registou-se a presença de um composto fundido a 1000°C, um silicato (K_2SiO_3). Este resultado poderá ser indicador da ocorrência de amolecimento de cinza e os correspondentes problemas associados (*slagging* e sinterização do leito) em combustões em que a temperatura esteja próxima ou ultrapasse os 1000°C. Esta previsão confirma o comportamento da cinza de bagaço/carço de azeitona tratada a várias temperaturas que evidenciou fortes sinais de formação de *slag*.

As conclusões acima resumidas apontam maioritariamente a amostra BAT2, mistura de 30% (m/m) miolo de amêndoa com 70% (m/m) casca, como a melhor biomassa para uma combustão livre de problemas. Esta mistura possui um teor relativamente baixo em cinza (1,9% bs), o mais elevado PCI (22,2MJ/kg (bs)) e manifesta o melhor comportamento no teste de fusibilidade de cinzas, de entre as quatro amostras. Estes resultados credibilizam a hipótese de que a presença de miolo de amêndoa pode ser benéfica para a combustão e que há vantagem em aproveitar diretamente o resíduo agroindustrial, tal como recolhido, sem efetuar a separação da mistura.

Segundo os resultados obtidos, as biomassas derivadas de azeitona são as mais propensas a manifestar problemas no decorrer da sua combustão, de entre as quatro biomassas analisadas. De facto, tanto a mistura bagaço/carço de azeitona como o carço manifestaram, na maioria das análises realizadas, alguns fenómenos que podem pôr em causa uma utilização livre de problemas. O bagaço/carço de azeitona é a biomassa com maior teor de cinza e a que é apontada pelos mecanismos de previsão e modelação FactSageTM como a mais propensa a causar problemas como *slagging*, *sintering*, *fouling* e a apresentar compostos amolecidos. O facto de possuir uma grande fração de cinzas pode tornar estas tendências ainda mais gravosas para a operação dos sistemas de combustão. A amostra de carço de azeitona, por seu lado, registou o pior comportamento no teste de fusibilidade de cinzas, um forte indício da ocorrência da fusão de cinzas a temperaturas relativamente baixas. Com os dados disponíveis nesta dissertação é ainda precoce afirmar categoricamente qual destas duas biomassas é a melhor opção enquanto combustível, sem realizar um estudo mais profundo ao seu comportamento em sistemas de combustão de larga escala. Contudo, o carço de azeitona, por possuir um teor muito mais baixo de cinza, um PCI mais elevado, menor teor de Cl e revelar melhores resultados nos testes de previsão de comportamentos, pode, à luz destes dados, ser considerado uma alternativa mais segura do que quando é usada a mistura de carço com bagaço de azeitona.

Trabalho Futuro

No seguimento do estudo realizado nesta dissertação propõe-se o continuado desenvolvimento da investigação no âmbito das biomassas de origem residual em Portugal. Seria importante aprofundar a investigação realizada às quatro amostras aqui descritas, nomeadamente por combustão em equipamentos de média/grande escala, para verificar se os dados e comportamentos obtidos em laboratório encontram paralelo em aplicações reais. Seria ainda interessante, por exemplo, realizar uma análise termogravimétrica (TGA e DTA) a estas amostras, apurando mais dados acerca do seu comportamento de fusibilidade e de cinzas

Seria importante continuar a desenvolver alguns métodos de previsão de problemas durante a combustão, nomeadamente através da criação e adequação de alguns índices à sua utilização em biomassas, dado que muitos destes foram inicialmente desenvolvidos para a caracterização de cinzas de carvão e alguns aparentam não se adaptar eficazmente à caracterização de biocombustíveis.

É importante continuar a desenvolver o estudo de novas potencialidades do *software* de modelação, nomeadamente o FactSageTM. As hipóteses de estudo a desenvolver nesta área da modelação são inúmeras e poderão passar pela investigação dos efeitos da composição, volume e dinâmica de introdução do ar de combustão, efeitos da residência dos gases de combustão na câmara de combustão, efeitos da pressão sobre os fenómenos de combustão ou os efeitos da aditivação e pré-tratamento de alguns biocombustíveis sólidos. Ainda neste âmbito, podem ser desenvolvidas aplicações que permitam ao *software* ultrapassar algumas das suas principais limitações, como seja as interações entre produtos secundários, ou a integração de resultados empíricos derivados de análises previamente realizadas e criação de uma biblioteca de compostos característicos das cinzas de algumas biomassas.

Na área da bioenergia existe todo um campo por desenvolver na área da melhoria de biomassas pouco convencionais e das misturas de biomassa com outros combustíveis (e.g carvão), pelo que a análise do potencial de novas misturas, poderá levar à descoberta e adequação de soluções para alguns dos problemas identificados neste tipo de cinzas. Este e outros estudos nesta área poderam continuar a contribuir para o adequado desenvolvimento dos usos da biomassa enquanto energia renovável, promovendo a sua utilização sustentável à medida do progressivo esforço realizado para substituir o uso de combustíveis fósseis no *mix* energético atual.

11. Referências

- ABELHA, P., H. Lopes. *Tecnologias de Combustão*, Manual de apoio à cadeira de Tecnologias de Combustão 2012/2013, DEGGE, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2012.
- AEBIOM, European Biomass Association. *Forest Sustainability and Carbon Balance of EU Importation of North American Forest Biomass for Bioenergy Production*, Reviewed by: Dr. H.M. Junginger of Utrecht University, Setembro de 2013.
- AEBIOM; *European Bioenergy Outlook 2013 – Statistical report*, 2013.
- AEBIOM; *European Biomass Association 2013 Annual Report*, 2013.
- AIRES, C. M. *Contribuição para o estudo da aplicação de subprodutos da indústria de extração de azeite em solos agrícolas*. Tese de doutoramento, Universidade Técnica de Lisboa, 2007.
- ARAÚJO, D.S. *Co-Combustão de Biomassa e Carvão em Leito Fluidizado: Impactes nas emissões atmosféricas de NO_x, SO₂, CO, Dioxinas e Furanos e Material Particulado*. Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa, 2008.
- ASTM D1857-04(2010): *Standard Test Method for Fusibility of Coal and Coke Ash*.
- AZEVEDO, P. *Tecnologias de combustão*, Sebenta de tecnologias de combustão 2013/2014, DEGGE, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2014.
- BARBOSA, R., Dias, D., Lapa, N., Lopes, H., Mendes, B. *Chemical and ecotoxicological properties of size fractionated biomass ashes*. Fuel Processing Technology, Volume 109, May 2013, 2012, pp. [124-132].
- BARKER, R. *The reversibility of the reaction CaCO₃ -> CaO+CO₂*. Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, Volume 23, Issue 10, 1973, pp. [733-742].
- BASU, P. *Combustion and Gasification in Fluidized Beds*. CRC, Taylor&Francis Group, 2006.
- BAXTER, L.L., Miles, T.R., Miles Jr. T.R., Jenkins, B.M., Milned, T., Dayton, D., Bryerse, R.W., Oden. L.L. *The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences*, Fuel Processing Technology, Volume 54, Issues 1–3, March 1998, pp. [47–78].
- BILTON, M. *Investigating the optimum condition for the formation of calcium oxide by thermal decomposition of calcium acetate*, Journal Phys.: Conf. Ser. 371, 2011.
- BIOENERGY2020. Apresentação “Possible Implementation of AshMelt – methods in current standards & certificates”, 2014.
- BOSTRÖM, D., Skoglund, N., Grimm, A., Boman, C., Ohman, M., Brostrom, M., Backman, R., *Ash transformation chemistry during combustion of biomass*, Energy Fuels, 2012, 26 (1), 2012, pp. [85–93].
- BOSTRÖM, D., Bostrom, M., Lidstrom, E., Boman, C., Backman, R. *Ash transformation chemistry during energy conversion of biomass*, Division of Energy Engineering , Luleå University of Technology, Sweden, 2009.
- BRACMORT, K. Congressional Research Service Report for Congress: “Is Biopower Carbon Neutral?”. Congressional Research Service, R41603, 19 de Julho 2013.
- BRIDGEWATER, A.V. *Thermal conversion of biomass and waste: the status*, Bio-Energy Research Group, Aston University, Birmingham, 2001.
- BOSTRÖM, M. *Aspects of alkali chloride chemistry on deposit formation and high temperature corrosion in biomass and waste fired boilers*. Dissertação Académica, Umea University, Suécia, 2010.
- BROWN, M.E. *Handbook of thermal analysis and calorimetry: Applications to inorganic and miscellaneous materials*. Volume 2, Elsevier, 2003.
- BRUS, E., Ohman, M., Nordin, A., *Mechanisms of bed agglomeration during fluidized-bed combustion of biomass fuels*. Energy & Fuels 19(3), 2005.
- CAMPILHO, P.S. *Avaliação do potencial nacional para o aproveitamento de biomassa florestal para fins energéticos*. Tese de mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2010.
- COELHO, P, Costa, M., *Combustão*, 2ª edição, Edições Orion, 2007.
- CEN/TS 17225-1:2014 - *Solid biofuels – Fuel specifications and classes – Part1: General Requirements*.
- CEN/TS 14775:2007 - *Solid biofuels – Method for the determination of ash content*.
- CEN/TS 15370-1:2006 - *Solid biofuels – Method for the determination of ash melting behavior. Characteristic temperatures method*.
- COMMISSION Staff Working Document, “State of play on the sustainability of solid and gaseous biomass used for electricity, heating and cooling in the EU”, Bruxelas (28/07/2014).
- COMUNICADO “2030 Climate and energy goals for a competitive, secure and low-carbon EU economy” da Comissão Europeia de 22 de janeiro de 2014.
- DAYTON, D., Belle-Oudry, D., Nordin, A., *Effect of coal minerals on chlorine and alkali metals released during biomass/coal co-firing*. Energy Fuels, 1999, 13 (6), pp. [1203-1211].
- DECRETO-LEI nº 35/2013, *Diário da República*, 1.ª série — N.º 42 — 28 de fevereiro de 2013

- DECRETO-LEI nº5/2011, *Diário da República*, 1.ª série — N.º 6 — 10 de Janeiro de 2011
- DERMIBAS, A. An overview on biomass pyrolysis, *Energy Sources* 24: 2002, pp. [471-482].
- DERMIBAS, A. *Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals*. *Energy Conversion and Management* 42, 2000, pp. [1357-1378].
- DIAS, J.J. *Utilização da biomassa: avaliação dos resíduos e utilização de pellets em caldeiras domésticas*. Tese de mestrado, Instituto Superior Técnico, 2002.
- Direção Geral de Energia e Geologia; *Documento de estatísticas rápidas nº107 “Renováveis”*, 2014.
- DIRETIVA 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Abril de 2009 relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis. *Jornal Oficial da União Europeia*, L140/16, 5 de junho 2009.
- ELLEUCH, A., Boussetta, A., Yub, J., Halouania, K., Lib, Y. *Experimental investigation of direct carbon fuel cell fueled by almond shell biochar: Part I. Physicochemical characterization of the biochar fuel and cell performance examination*. *International journal of hydrogen energy* 38, 2013, pp. [16590-16604].
- FERREIRA, J., Ferreira, M.E., ANPEB Portugal, European Pellet Council PellCert – “Portugal Pellet Report – January 2011”, 2011.
- ENPLUS. *Handbook for the certification of wood pellets for heating purposes – Version 2.0*. European Pellet Council, Abril 2013.
- ERSUC Resíduos Sólidos do Centro S.A; *Lista Europeia de Resíduos (LER) de acordo com a portaria nº209/2004 de 3 de Março*.
- ES Research. *Agricultura em Portugal, apontamentos e tendências*. Apresentação PDF de Francisco Mendes Palma, Outubro 2012.
- EUBIONET, *Biomass co-firing – an efficient way to reduce greenhouse gas emissions*. 2003.
- EUROPEAN Commission memo; “Forest resources in the EU”, 20 de Setembro 2013.
- EUROPEAN Commission press release; “2030 climate and energy goals for a competitive, secure and low-carbon EU economy”, 22 January 2014.
- EUROPEAN Commission; *EU energy in figures: Statistical Pocketbook 2013*, Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2013.
- EUROSTAT Newsrelease; *Renewable energy in the EU28 - Share of renewables in energy consumption up to 14% in 2012*. 10 de Março 2014.
- EUROSTAT Pocketbooks; *Energy, transport and environment indicators*, Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2013.
- FERNANDES, L., Ferreira, P. *Renewable energy scenarios in the Portuguese electricity system*. *Energy*, Fevereiro 2014.
- FERNÁNDEZ, R., García, C.P., Lavín A. G., Bueno de las Heras, J. L. *Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers*. *Fuel Processing Technology* 103, 2012, pp. [16–26].
- FERREIRA, S., Moreira, N.A., Monteiro, E. *Bioenergy overview for Portugal*. *Biomass and bioenergy* 33, 2009, pp. [1567 – 1576].
- FOREST, *A Guide to Biomass Heating Standards – Ensuring quality and reliability in the biomass heating supply chain*. Intelligent Energy Europe, Comitato termotecnico italiano energia e ambiente - CTI
- FRANDSEN, F.J. *Ash Formation, Deposition and Corrosion When Utilizing Straw for heat and Power Production*. Tese de doutoramento, Technical University of Denmark, Março 2011.
- FRANDSEN, F.J. *Utilizing biomass and waste for power production—a decade of contributing to the understanding, interpretation and analysis of deposits and corrosion products*. *Fuel* 84, 2004, pp. [1277–1294].
- FRENKEL, J. *Viscous flow of crystalline bodies under the action of surfacetension*. *Journal of Physics*, 9 (1945), 1945, pp. [385-391].
- FREITAS, M. R. *Avaliação do potencial energético dos resíduos - sólidos dos lagares do Alentejo*. Tese de Mestrado, Universidade Técnica de Lisboa, 2007.
- FRYDA L, Panopoulos, K., Vouliortis, P., Pavlidou, E., Kakaras, E. *Experimental investigation of fluidized bed co-combustion of meat and bone meal with coals and olive bagasse*. *Fuel* Volume 85, Issues 12–13, September 2006, pp. [1685–1699].
- GADSDEN, J.A. *Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds*. Edição: (books.google.com), Butterworths, 1975.
- GEYTER, S., Ohman, M., Bostrom, D., Eriksson, M., Nordin, A., *Effects of non-quartz minerals in natural bed sand on agglomeration characteristics during fluidized bed combustion of biomass fuels*. *Energy Fuels*, 21 (5), 2007, pp. [2663–2668].
- GLASSER, F. *The thermal decomposition of Ca₃SiO₅ at temperatures below 1250°C. PartIII*. Volume 7, Issue 4, Julho 1977, pp. [379–383].
- GLAZER, M., *Alkali metals in combustion of biomass with coal*. Poznan University of Technology, 2007.
- GRIMM, A., Skoglund, N., Bostrom, D., Ohman, M., *Bed Agglomeration Characteristics in Fluidized Quartz Bed Combustion of Phosphorus-Rich Biomass Fuels*. *Energy & Fuels*, Vol. 25, Nr 3, 2011, pp. [937–947].
- GUPTA, R.T., Wall, L. Baxter. *Impact of mineral impurities in solid fuel combustion*. Edição: (books.google.com), Springer Science & Business Media, 2002.
- HANSEN, Lone A., Frandsen, F.J., Dam-Johansen, K. *Quantification of fusion in ashes from solid fuel combustion*. *Thermochimica Acta* 326, 1998, pp. [105-117].
- HANSEN, L. Frandsen, F.J. *Characterization of Ashes and Deposits from High-Temperature Coal–Straw Co-Firing*. *Energy Fuels*, 13, 1999, pp. [803–816].
- HANSEN, M. *English handbook for pellet combustion*. PelletAtlas, National Energy Foundation, 2002.

IFN5 – *Relatório Final do 5.º Inventário Florestal Nacional*.

IFN6 – *Áreas dos usos do solo e das espécies florestais de Portugal continental em 1995, 2005 e 2010, 2013. Resultados preliminares*, Fevereiro 2013.

INSTITUTO Nacional de Estatística, *Recenseamento Agrícola 2009: Análise dos principais resultados*, 2011.

INSTITUTO Nacional de Estatística; *Estatísticas Agrícolas 2012*, Julho 2013.

JENKINS, B.M., Baxter L.L., Miles, T.R. *Combustion properties of biomass*. Fuel Processing Technology 54, 1998, pp. [17-46].

JENSEN, P., Frandsen, F.J., Hansen, J., Johansen, K., Henriksen, N., Horlyck S., *SEM Investigation of superheater deposits from biomass-fired boilers*. Energy Fuels, 2004, 18 (2), 2004, pp. [378–384].

JENSEN, P.A., Wedel, S., Frandsen, J.F., Dam-Johansen, K., Bashir, M. *Final report: Characterization and quantification of deposits build up and removal in straw suspension fired boilers*, Technical University of Denmark, 2013.

KASSMAN, H. *Strategies to Reduce Gaseous KCl and Chlorine in Deposits during Combustion of Biomass in Fluidized Bed Boilers*. Tese de doutoramento, Department of Energy and Environment Division of Energy Technology Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 2012.

KNUDSEN, J., Jense, P., Lin, W., Frandsen, F., Dam-Johansen, K., *Sulfur transformations during thermal conversion of herbaceous biomass*. Energy Fuels, 18 (3), 2004, pp. [810–819].

KNUDSEN, J., Jensen, P., Dam-Johansen, K. *Transformation and release to the gas phase of Cl, K, and S during combustion of annual biomass*. Energy Fuels, 18 (5), 2004, pp. [1385–1399].

KNUDSEN, J., Jensen, P., Lin, W., Dam-Johansen, K. *Secondary capture of chlorine and sulfur during thermal conversion of biomass*, Energy Fuels, 19 (2), 2005, pp. [606–617].

KUMAR, V. *Investigation into ash related issues during co-combustion of coal and biomass: Development of a co-firing advisory tool*, Tese de doutoramento, Curtin University of Technology, 2007.

LABAVITCH, J. *“Almond” United States Dept. of Agriculture*, Department of Plant Sciences, University of California, Davis, CA, 2001.

LAMOREAUX, R.H, D.L. Hildenbrand. *High temperature vaporization behavior of oxides. Alkali Metal Binary Oxides*, Journal. Phys. Chem, Vol 13, Nº1, SRI International, California, 1984.

LIDE, D.R. *Handbook of Chemistry and Physics*, (90th ed.), CRC Press, 2009.

LIND, T. Vaimar, T., Kauppinen, E., Nilsson, K., Sfiris, G., Maenhaut, W. *Ash formation mechanisms during combustion of wood in circulating fluidized beds*. Proceedings of the Combustion Institute, Volume 28, Issue 2, 2000, pp. [2287–2295].

LIND, T., Kauppinen, E., Hokkinen, J., Jokiniemi, J., Orjala, M., Aurela, M., Hillamo R. *Effect of Chlorine and Sulfur on Fine Particle Formation in Pilot-Scale LFCC of Biomass*. Energy Fuels, 20 (1), 2006, pp. [61-68].

LISTA Europeia de Resíduos (LER) de acordo com a Portaria nº209/2004, de 3 de Março 2004.

LLORENTE, M.J.F, Garcia J.E.C. *Concentration of elements in woody and herbaceous biomass as a function of the dry ashing temperature*. Fuel, 85, 2006, pp. [1273–1279].

LOO, V., Koppejan, J. *Handbook of biomass combustion & co-firing*, Earthscan, 2008.

LOPES, M. *Estudo do Comportamento de Metais Pesados na Combustão de Lamas Residuais Urbanas em Leito Fluidizado*. Dissertação de Doutoramento, Universidade Nova de Lisboa, 2002.

LOPEZ, C., Unterberger, S., Maier, J., Hein, K., *Overview of actual methods for characterization of ash deposition*, Institute of Process Engineering and Power Plant Technology, Stuttgart, 2013.

LUNDHOLM, K., Nordin, A., Ohman, M., Bostrom, D., *Reduced bed agglomeration by co-combustion biomass with peat fuels in a fluidized bed*. Energy Fuels, 19 (6), 2005, pp. [2273–2278].

MADRID, R. *Production and characterization of amorphous silica from rice husk waste*, 4ª International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation. Porto, Portugal, Setembro 2012.

MAITRA, S. *Decomposition kinetics of alkaline earth carbonates by integral approximation method*. Govt. College of Engineering and Ceramic Technology, Kolkata, India, 2008.

MASIÁ, A.A. Tortosa, Buhre, B.J.P, Gupta, R.P., Wall, T.F. *Characterizing ash of biomass and waste*. Fuel Processing Technology 88, 2007, pp. [1071–1081].

MATRASZEK, A., Radomska, E., *The revised phase diagram of the Ca₃(PO₄)₂-YPO₄ system. The temperature and concentration range of solid-solution phase fields*. Journal Thermal Calorimetry 117, 2014, pp. [101–108].

MEMO Comissão Europeia “*Forest resources in the EU*”. (20/09/2013).

MILES, TR., Baxter, L., Bryers, R., Jenkins, B., Oden, L. *Boiler deposits from firing biomass fuels*. Biomass and bioenergy 10(2-3), 1996, pp. [125-138].

MIRANDA, M.T., Cabanillas, A., Rojas, S., Montero, I., Ruiz, A. *Combined combustion of various phases of olive wastes in a conventional combustor*, Fuel 86, 2006, pp. [367-372].

MISRA, MK. *Wood ash decomposition as a function of furnace temperatures*. Biomass and Bioenergy Vol.4, No. 2, 1993, pp. [103-116].

MITCHELL, S., Harmon, M., O’Connell, K. *Carbon debt and carbon sequestration parity in forest bioenergy production*. Blackwell

Publishing Ltd., GCB Bioenergy, 2012.

MOHAN, K. *The thermal decomposition of Ca₃SiO₅ at temperatures below 1250°C. Part I*, Cem.Conc.Res. 7, nº3, 1977, pp. [1-8]. Disponível online em ResearchGate: [http://www.researchgate.net/publication/248354996_The_thermal_decomposition_of_Ca₃SiO₅_at_temperatures_below_1250C_I_Pure_C3S_and_the_influence_of_excess_CaO_or_Ca₂SiO₄](http://www.researchgate.net/publication/248354996_The_thermal_decomposition_of_Ca3SiO5_at_temperatures_below_1250C_I_Pure_C3S_and_the_influence_of_excess_CaO_or_Ca2SiO4). - [consultado a 20/01/2015].

MUELLER, C., Selenius, M., Theis, M., Skrifvars, B., Backman, R., Hupa. *Deposition behavior of molten alkali-rich fly ashes - development of a sub model for CFD applications*. Proceedings of the combustion institute, Volume 30, Issue 2, January 2005, pp. [2991–2998].

NIU, Yanqing, Du, W., Tan, H., Xu, W., Liu, Y., Xiong, Y., Hui, S. *Further study on biomass ash characteristics at elevated ashing temperatures: The evolution of K, Cl, S and the ash fusion characteristics*. Bioresource Technology 129, 2012, pp. [642–645].

NIU, Yanqing, Tan, H., Wang, X., Liu, Z., Liu, H., Liu, Y., Xu, T. *Study on fusion characteristics of biomass ash*. Bioresource Technology 101, 2010, pp. [9373–9381].

NUSSBAUMER, T. *Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction*. Energy & Fuels, 17, 2003, pp. [1510-1521].

NUSSBAUMER, T. *Furnace Design and Combustion Control to Reduce Emissions and Avoid Ash Slagging*. International Energy Agency, Biomass Combustion Activity Final Report of the Triennium [1995-1997], Swiss Federal Office of Energy, Março 1998.

NYQUIST, Richard A., Ronald O. Kagel. *Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800-45cm⁻¹)*, Edição: Reimpressão 2012 (books.google.com), Academic Press, 1971.

OBERNBERGER, I., Brunner, T., Barnthaler, T. *Chemical properties of solid biofuels- significance and impact*. Biomass and Bioenergy 30, 2006, pp. [973–982].

OBERNBERGER, I. *Decentralized biomass combustion: state of the art and future development*. Biomass and Bioenergy Vol. 14, No. 1, 1998, pp. [33-56].

OGDEN, C., Ileleji, K., Johnson, K., Wang, Q. *In-field direct combustion fuel property changes of switchgrass harvested from summer to fall*. Fuel Processing Technology 91, 2009, pp. [266–271].

OHMAN, M., Boman, C., Hedman, H., Nordin, A., Bostrom, D., *Slagging tendencies of wood pellet ash during combustion in residential pellet burners*, Volume 27, Issue 6, 2004, pp. [585–596].

OHMAN, M., Nordin, A., *A new method for quantification of fluidized bed agglomeration tendencies: A sensitivity analysis*. Energy Fuels, 12 (1), 1998, pp. [90–94].

OHMAN, M., Nordin, B., Skrifvars, B., Backman, R., Hupa, M., *Bed agglomeration characteristics during fluidized bed combustion of biomass fuels*. Energy Fuels, 14 (1), 2000, pp. [169–178].

OLANDERS, B., Steenari B. *Characterization of ashes from wood and straw*. Biomass and Bioenergy, Volume 8, Issue 2, 1995, pp. [105–115].

OSBORNE, D. *The coal handbook: Towards cleaner production: Coal Production. Volume 1*. Woodhead Publishing, 2013.

PAULRUD, S., *Upgraded Biofuels -Effects of Processing, Handling Characteristics, Combustion and Ash Melting*. Tese doutoramento, Swedish University of Agricultural Sciences, Umeå 2004, 2004.

PEDERSEN, L.S., Nielsen, H.P., Kiil, S., Hansen, L.A., Johansen, K.D., Kisdig, F., Christensen, J., Jespersen, P. *Full-scale co-firing of straw and coal*. Fuel 75 (13), 1996, pp. [1584-1590].

PEREIRA, P.T. *A Economia da Política: O papel do Estado nas florestas*, 2001. Disponível online em: http://pascal.iseg.utl.pt/~ppereira/publico/Publico%2003_09_01.pdf. - [consultado a 20/01/2015].

PFALTZ&BAUER Rare and Fine Chemicals. *Safety Data Sheet: Calcium metaphosphate – Section 9: Physical and Chemical Properties*, 2014.

PINTO, J.C.F. *Características da cinza de combustão de biomassa em leito fluidizado*. Tese de mestrado, Universidade de Aveiro, 2011.

PLAZA, P.P. *The Development of a Slagging and Fouling Predictive Methodology for Large Scale Pulverised Boilers Fired with Coal/Biomass Blends*. Tese de doutoramento, Institute of Energy - Cardiff School of Engineering - Cardiff University, Reino Unido, 2013.

PRASAD, S., Singh A., Joshi HC. *Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues*. Resources, Conservation and Recycling, Volume 50, Issue 1, March 2007, pp. [1–39].

PRESTENERGIA. *Panfleto publicitário: “O que são Pellets?”*, 2007. Disponível online em: <http://www.prestenergia.com/ficheiros/conteudos/files/pellets%281%29.pdf> - [consultado a 20/01/2015].

PROJETO BIOMASUD SOE/P2/E414, 4.2 *Manual do Selo de Qualidade para biocombustíveis sólidos de uso doméstico*., Asociación Española de Valorización Energética de la Biomasa (Avebiom), Projeto SOE/P2/E414, 28 de Setembro 2013.

PRONOBIS, M. *Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations*. Biomass and Bioenergy 28, 2005, pp. [375–383].

PRONOBIS, M. *The influence of biomass co-combustion on boiler fouling and efficiency*. Fuel 85, 2005, pp. [474–480].

QUAAK, P., Knoef, H., Stassen, Hubert. *Energie from biomass. A review of combustion and gasification technologies*. World Bank Technical Paper N0.422, Energy Series, 1999.

- RAASK, E., *Mineral Impurities in Coal Combustion: Behavior, Problems, and Remedial Measures*. Edição: (books.google.com), Taylor&Francis, 1985.
- RABAÇAL, M.E. *Influência das características do combustível no desempenho energético e ambiental de caldeiras domésticas*. Tese de mestrado, Instituto Superior Técnico, 2010.
- RIBEIRO, P.E.A. *Aglomerção de Cinzas numa Caldeira a Pellets – Influência da Temperatura e do Fluxo de Ar*. Tese de mestrado, Universidade do Minho 2012.
- RIEDL, R., Obernberger, I., Narodoslawsky, M. *Corrosion in fire tube boilers of biomass combustion plants*. Proceedings of the China International Corrosion Control Conference '99, paper Nr.90129, Pequim - China, 1999.
- RISNES, H., Fjellerup, J., Henriksen, U., Moilanen, A., Norby, P., Papadakis, K., Posselt, D., Sorensen L. *Calcium addition in straw gasification*. Fuel, Volume 82, Issue 6, April 2003, pp. [641–651].
- ROBERTO, P. *Apresentação CBE de 20 de Novembro de 2013*, Disponível online em: http://pt.slideshare.net/ANJE_SS/forum-portugal-energy-power-aproveitamento-de-biomassa-na-regio-centro. - [consultado a 20/01/2015].
- SÁ, A.J. *Caracterização da recolha de matéria-prima para a produção de pellets*. Tese de mestrado, Universidade de Aveiro, 2009.
- SAIDUR, R., Abdelaziz, E.A., Demirbas, A., Hossain, M.S., Mekhilef, S. *A review on biomass as a fuel for boilers*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 15, Issue 5, 2011, pp. [2262–2289].
- SÁNCHEZ, J., Pérez-Jiménez, J.A., Diaz-Villanueva, M.J., Serrano, A., Nunez-Sánchez, N., Lopez-Giménez, F.J. *Development of olive stone quality system based on biofuel energetic parameters study*. Renewable Energy 66, 2014, pp. [251–256].
- SCALA, F., Chirone, R., *An SEM/EDX study of bed agglomerates formed during fluidized bed combustion of three biomass fuels*. Biomass and Bioenergy, Volume 32, Issue 3, 2008, pp. [252–266].
- SENSOZ, S., Demiral, I., Gercel, H. *Olive bagasse (Olea europea L.) pyrolysis*. Bioresource Technology 97, 2006, pp. [429–436].
- SIDDIQ, M. *Tropical and subtropical fruits: Phostharvest physiology, processing and packaging*. Wiley-Blackwell, 2012.
- SOMMERSACHER, P., Brunner, T., Obernberger, I. *Fuel Indexes: A Novel Method for the Evaluation of Relevant Combustion Properties of New Biomass Fuels*. Energy&Fuels - BIOENERGY 2020+, Institute for Process and Particle Engineering, Graz University of Technology, Austria, 2012.
- STERN, K.H. *High temperature properties and thermal decomposition of inorganic salts with oxyanions*. CRC Press, 2001.
- TEIXEIRA, P., Lopes, H., Gulyurtlu, I., Lapa, N., Abelha, P. *Evaluation of slagging and fouling tendency during biomass co-firing with coal in a fluidized bed*. Biomass and bioenergy 39, 2012, pp. [192–203].
- TEIXEIRA, P. *Estudo da formação de depósitos e aglomeração de cinzas durante a combustão de biomassa em leito fluidizado e co-combustão com carvão para minimizar a sua ocorrência*. Tese de doutoramento, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa, 2012.
- THY, P., Jenkins, B., Grundvig, S., Shiraki, R., Leshner, C., *High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes*. Fuel, Volume 85, Issues 5-6, March–April 2006, pp. [783–795].
- THY, P., Jenkins, B., Leshner, C., Grundvig, S., *Compositional constraints on slag formation and potassium volatilization from rice straw blended wood fuel*. Fuel Processing Technology. 87 (5), 2006, pp.[383–408].
- THY, P., Leshner, C., Jenkins, B., *Experimental determination of high-temperature elemental losses from biomass slag*. Fuel Volume 79, Issue 6, May 2000, pp. [693–700].
- TOBIASEN, L., Skytte, R., Pedersen, L.S., Pedersen, S.T. Lindberg, M.A. *Deposit characteristic after injection of additives to a Danish straw-fired suspension boiler*. Fuel Processing Technology Volume 88, Issues 11–12, December 2007, pp. [1108–1117].
- TSUKADA M., Yamada H., Kamiya H. *Analysis of biomass combustion ash behavior at elevated temperatures*. Advanced Powder Technology Volume 14, Issue 6, 2003, pp. [707–717].
- TUMULURU, J. *A review on biomass classification and composition co-firing issues and pretreatment methods*. 2011 ASABE Annual International Meeting, Paper Number: 1110458, Louisville, Kentucky, Agosto 2011.
- TURKENBURG, W.C. *World Energy Assessment. Energy and the Challenge of Sustainability*. Department of Science, Technology and Society, Utrecht University, Países Baixos, 2000.
- VASSILEV, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G. *An overview of the behavior of biomass during combustion: Part I. Phase-mineral transformations of organic and inorganic matter*. Fuel 112, 2013, pp. [391–449].
- VASSILEV, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G. *An overview of the behavior of biomass during combustion: Part II. Ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types*. Fuel 117, 2013, pp. [152–183].
- VASSILEV, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G. *An overview of the chemical composition of biomass*. Fuel 89, 2009, pp. [913–933].
- VASSILEV, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G. *An overview of the composition and application of biomass ash. Part I. Phase-mineral and chemical composition and classification*. Fuel 105 (2013), pp.[40–76], 2012.
- VASSILEV, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., Morgan, T.J. *An overview of the composition and application of biomass ash. Part 2. Potential utilization, technological and ecological advantages and challenges*. Fuel 105, 2012, pp. [19–39].

- VASSILEV, Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., Morgan, T.J. *An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass*. Fuel 94, 2011, pp. [1–33].
- VISSER, H.J.M.; *The influence of fuel composition on Agglomeration behavior in fluidized-bed Combustion*. ECN-C—04-054, Setembro 2004.
- WALL, T.F., Creelman, R. A., Gupta, R. P., Gupta, S. K., Coin, C. and Lowe, A. *Coal ash fusion temperatures—New characterization techniques, and implications for slagging and fouling*. Progress in Energy and Combustion Science; 24(4), 1998, pp. [345-353].
- WEBSITE [1]: Figura com o processo da fotossíntese. Disponível em: <http://need-media.smugmug.com/Graphics/Graphics/i-djs7NTj/1/L/Photosynthesis%202-L.jpg>; - [consultado a 27/06/2014].
- WEBSITE [2]: Referência para emissões médias equivalentes de CO₂ associadas à combustão direta de combustíveis fósseis. Disponível em: http://www.eia.gov/environment/emissions/co2_vol_mass.cfm; - [consultado a 17/09/2014].
- WEBSITE [3]: Referência para teores de humidade. Disponível em: <http://www.bioenergynet.com/articles/technology/biomass/251-significant-biomass-properties-part-1-moisture-content>; - [consultado a 04/09/2014].
- WEBSITE [4]: Figura com equipamento de leito fixo Disponível em: http://www.martingmbh.demediainagesTechnologieFeuerungHorizontal_gross.gif; - [consultado a 02/06/2014].
- WEBSITE [5]: Figura com o equipamento de Leito Fluidizado Borbulhante. Disponível em: http://www.photomemorabilia.co.uk/ttn_FBC_Blr_Schematic2.jpg; - [consultado a 02/06/2014].
- WEBSITE [6]: Figura com o equipamento de Leito Fluidizado Circulante. Disponível em: http://img.bhs4.com/43/C/43C7DF4741C0A047C9F993BD535ED4E62DE206B5_large.jpg; - [consultado a 04/05/2014].
- WEBSITE [7]: Figura com a caldeira doméstica a *pellets*. Disponível em: http://www.popularmechanics.com/cm/popularmechanics/images/WY/biomass_04_0111-de.jpg; - [consultado a 02/12/2014].
- WEBSITE [8]: Referência para a potência instalada em Portugal de centrais a biomassa. Disponível em: <http://e2p.inegi.up.pt/#Tec2>; - [consultado a 07/09/2014].
- WEBSITE [9]: Referência para centrais a biomassa em Portugal Disponível em: <http://e2p.inegi.up.pt/#Tec2>; - [consultado a 07/09/2014].
- WEBSITE [10]: Referência com informações sobre o mineral Talco. Disponível em: <http://www.galleries.com/Talc> - [consultado a 09/12/2014].
- WEBSITE [11]: Referência para consulta do Projecto AshMelt. Disponível em: <http://www.ashmelt.eu> - [consultado a 14/12/2014].
- WEBSITE [19]: Referência para temperatura de decomposição do carbonato de cálcio e magnésio ((CaMg)CO₃). Disponível em: <http://www.mineralco.net/dolomite/index.php>; - [consultado a 08/08/2014].
- WEBSITE [20]: Referência para fatores de conversão em óxidos. Disponível em: http://www.jcu.edu.au/aac/servicesresources/resourcesextras/JCUTST_061758.html - [consultado a 12/08/2014].
- WERTHER, J., Saenger, M., Hartge, E., Ogada, T., Siagi, Z. “*Combustion of agricultural residues*”, Progress in Energy and Combustion Science Volume 26, Issue 1, February 2000, pp. [1-27].
- ZBOGAR, Ana, Frandsen, F., Jensen, P. A., Glarborg, P. *Shedding of ash deposits*. Progress in Energy and Combustion Science 35, 2008, pp. [31–56].
- ZEVENHOVEN-ONDERWATER, M. *Ash Forming Matter in Biomass Fuels*. Tese doutoramento, Abo Academi, Finlândia, 2001.
- ZHANG, L., Xu, C., Champagne, P. *Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass*. Energy Conversion and Management 51, 2010, pp. [969-982].
- ZHENG, Y., Jensen, P., Jensen, A., Sander, B., Junker, H., *Ash transformation during co-firing coal and straw*. Fuel Volume 86, Issues 7–8, May 2007, pp. [1008–1020].
- ZHU, Yiming, Niu, Y., Tan, H., Wang, X. *Short review on the origin and countermeasure of biomass slagging in grate furnace*. Frontiers in energy research, MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China, Fevereiro 2014.

12. Anexos

12.1 Categorias de biomassa de acordo com a ISO 17255-1 de 2014 (Biomassa lenhosa)

Tabela 51 – Categorização de biomassas de acordo com a ISO 17255 (Biomassa lenhosa)

1. Biomassa lenhosa	1.1 Florestas e outras fontes de biomassa virgem	1.1.1 Árvores inteiras sem raiz	1.1.1.1 De folha larga	
			1.1.1.2 Coníferas	
			1.1.1.3 Cultura de curta duração	
			1.1.1.4 Arbustos	
			1.1.1.5 Misturas	
		1.1.2 Árvores inteiras com raiz	1.1.2.1 De folha larga	
			1.1.2.2 Coníferas	
			1.1.2.3 Cultura de curta duração	
			1.1.2.4 Arbustos	
			1.1.2.5 Misturas	
		1.1.3 Lenho	1.1.3.1 De folha larga com casca	
			1.1.3.2 Coníferas com casca	
			1.1.3.3 De folha larga sem casca	
			1.1.3.4 Coníferas sem casca	
			1.1.3.5 Misturas	
		1.1.4 Resíduos da atividade de apanha de lenha	1.1.4.1 Frescas de folha larga + folhas	
			1.1.4.2 Coníferas frescas + agulhas	
			1.1.4.3 Armazenadas de folha larga	
			1.1.4.4 Coníferas armazenadas	
			1.1.4.5 Misturas	
		1.1.5 Cotos e raízes	1.1.5.1 Frescas de folha larga + folhas	
			1.1.5.2 Coníferas frescas + agulhas	
			1.1.5.3 Armazenadas de folha larga	
			1.1.5.4 Coníferas armazenadas	
			1.1.5.5 Misturas	
		1.1.6 Casca proveniente de operações de limpeza florestal		
		1.1.7 Madeira proveniente da limpeza de jardins, vinhas, bermas de estrada ou limpezas de cursos de água doce		
		1.1.8 Misturas		
	1.2 Subprodutos e resíduos provenientes de indústrias madeireiras	1.2.1 Resíduos e subprodutos não-tratados quimicamente	1.2.1.1 De folha larga com casca	
			1.2.1.2 Coníferas com casca	
			1.2.1.3 De folha larga sem casca	
			1.2.1.4 Coníferas sem casca	
			1.2.1.5 Casca proveniente da indústria	
			1.2.1.6 Misturas	
		1.2.2 Resíduos e subprodutos tratados quimicamente	1.2.2.1 Sem casca	
			1.2.2.2 Com casca	
			1.2.2.3 Casca proveniente da indústria	
			1.2.2.4 Fibras e seus constituintes	
		1.2.3 Misturas		
	1.3 Madeira usada	1.3.1 Madeira usada não-tratada quimicamente	1.3.1.1 Sem casca	
			1.3.1.2 Com casca	
			1.3.1.3 Casca	
		1.3.1 Madeira usada tratada quimicamente	1.3.2.1 Sem casca	
			1.3.2.2 Com casca	
			1.3.2.3 Casca	
		1.3.3 Misturas		
	1.4 Misturas			

Tabela 52 - Categorização de biomassas de acordo com ISO 17255-1 de 2014 (Biomassa herbácea)

2. Biomassa herbácea	2.1 Biomassa proveniente da agricultura e horticultura	2.1.1 Culturas de cereal	2.1.1.1 Planta inteira
			2.1.1.2 Palha
			2.1.1.3 Grão e sementes
			2.1.1.4 Cascas
			2.1.1.5 Misturas
		2.1.2 Ervas	2.1.2.1 Planta inteira
			2.1.2.2 Palha
			2.1.2.3 Sementes
			2.1.2.4 Cascas
			2.1.2.5 Bamboo
			2.1.2.6 Misturas
		2.1.3 Culturas oleaginosas	2.1.3.1 Planta inteira
			2.1.3.2 Talos e folhas
			2.1.3.3 Sementes
			2.1.3.4 Cascas
		2.1.4 Tubérculos	2.1.4.1 Planta inteira
			2.1.4.2 Talos e folhas
			2.1.4.3 Raízes
	2.1.4.4 Misturas		
	2.1.5 Culturas de legumes	2.1.5.1 Planta inteira	
		2.1.5.2 Talos e folhas	
		2.1.5.3 Fruto	
		2.1.5.4 Vagem	
		2.1.5.5 Misturas	
	2.1.6 Flores	2.1.6.1 Planta inteira	
		2.1.6.2 Talos e folhas	
		2.1.6.3 Sementes	
		2.1.6.4 Misturas	
	2.1.7 Biomassa herbácea proveniente da limpeza de jardins, vinhas, bermas de estrada ou limpezas de cursos de água doce		
	2.1.8 Misturas		
	2.2 Subprodutos e resíduos das indústrias de processamento e indústrias agroalimentares	2.2.1 Resíduos herbáceos não-quimicamente tratados	2.2.1.1 Culturas de cereais e ervas
			2.2.1.2 Culturas oleaginosas
			2.2.1.3 Culturas de tubérculos
2.2.1.4 Culturas de legumes			
2.2.1.5 Flores			
2.2.1.6 Misturas			
2.2.2 Resíduos herbáceos quimicamente tratados		2.2.2.1 Culturas de cereais e ervas	
		2.2.2.2 Culturas oleaginosas	
		2.2.2.3 Culturas de tubérculos	
		2.2.2.4 Culturas de legumes	
		2.2.2.5 Flores	
		2.2.2.6 Misturas	
2.2.3 Misturas			
2.3 Misturas			

Tabela 53 - Categorização de biomassas de acordo com a ISO 17255-1 de 2014 – (Biomassa de fruto)

3. Biomassa de fruto	3.1 Fruto de horticultura	3.1.1 Bagas	3.1.1.1 Bagas inteiras
			3.1.1.2 Polpa
			3.1.1.3 Sementes
			3.1.1.4 Misturas
		3.1.2 Frutos com caroço	3.1.2.1 Fruto inteiro
			3.1.2.2 Polpa
			3.1.2.3 Caroço
			3.1.2.4 Misturas
		3.1.3 Castanhas, nozes, amêndoas e bolotas	3.1.3.1 Castanhas, nozes, amêndoas e bolotas inteiras
			3.1.3.2 Casca
			3.1.3.3 Caroço
			3.1.3.4 Misturas
		3.1.4 Misturas	
	3.2 Subprodutos e resíduos de indústrias agroalimentares e de processamento de fruto	3.2.1 Resíduos de fruto não-tratados quimicamente	3.2.1.1 Bagas
			3.2.1.2 Frutos com caroço
			3.2.1.3 Castanhas, nozes e bolotas
			3.2.1.4 Bagaço de azeitona em bruto
			3.2.1.5 Misturas
		3.2.2 Resíduos de fruto quimicamente tratados	3.2.2.1 Bagas
			3.2.2.2 Frutos com caroço
			3.2.2.3 Castanhas, nozes e bolotas
			3.2.2.4 Bagaço de azeitona extratado
			3.2.2.5 Misturas
		3.2.3 Misturas	

Tabela 54- Categorização de biomassas de acordo com a ISO 17255-1 de 2014 (Biomassa aquática)

4. Biomassa aquática	4.1 Algas	4.1.1 Microalgas			
		4.1.2 Macroalgas			
		4.1.3 Misturas			
	4.2 Jacinto de água				
	4.3 Outras plantas de água salgada	4.3.1 Plantas de sistemas lagunares			
		4.3.2 Plantas de oceânicas	4.3.2.1 Algas azuis		
			4.3.2.2 Algas verdes		
			4.3.2.3 Algas verde-azul		
			4.3.2.4 Algas castanhas		
			4.3.2.5 Algas vermelhas		
	4.4 Juncos e caniços	4.4.1 Junco comum			
		4.4.2 Outros juncos e caniços			
		4.4.3 Misturas			
	4.5 Misturas				

Tabela 55 - Categorização de biomassas de acordo com a ISO 17255 (Misturas)

5. Misturas	5.1 Misturas propositadas
	5.2 Misturas não-propositadas

12.2 Principais transformações físico-químicas da fração inorgânica da biomassa durante a combustão

Na Tabela 56 estão esquematizadas as principais transformações físico-químicas da matéria inorgânica da biomassa que ocorrem durante a combustão tal como foram descritas por Vassilev *et al.*, (2012).

Tabela 56 - Principais transformações físico-químicas da fração inorgânica da biomassa durante a combustão

<500°C	Combustão de matéria orgânica (celulose, hemicelulose, lignina)
	Cristalização de silicatos secundários e recristalização de silicatos primários (opala, quartzo, cristobalita, leucita, feldspatos de K, plagioclases)
	Cristalização de oxi-hidróxidos secundários (periclase e portlandite) e cristalização de oxi-hidróxidos terciários (portlandite com origem em cal)
	Cristalização de sulfatos secundários e recristalização de sulfatos primários (gipsite, anidrite, arcanite). Formação de sulfatos terciários (gipsite e picromerite devido à hidratação de anidrite e sulfato de K-Mg).
	Cristalização de fosfatos secundários (apatite e whitlockite).
	Cristalização de carbonatos secundários e recristalização de carbonatos terciários (calcita, butschilite, fairchildite, natrite, natrofairchildite, KCO_3 , dolomite e magnesite). Formação de carbonatos terciários (kalicinite a partir de oxi-hidróxidos e KCO_3).
	Cristalização de calcita secundária devido à decomposição e carbonatação de oxalatos de Ca.
	Cristalização de cloretos secundários e recristalização de cloretos primários (halita, silvite).
	Provável formação de nitratos de Ca secundários.
	Formação de material secundário amorfo.
500-700°C	Combustão do resíduo carbonoso.
	Cristalização de silicatos secundários (quartzo, cristobalita, kalsilite, leucita, plagioclases).
	Cristalização de oxi-hidróxidos secundários (cal, periclase, portlandite). Cristalização terciária de oxi-hidróxidos (portlandite com origem na cal).
	Cristalização de sulfatos secundários (anidrite e arcanite).
	Cristalização de fosfatos secundários (apatite e whitlockite).
	Cristalização de carbonatos secundários (calcita, butschilite, fairchildite, KCO_3). Formação de carbonatos terciários (calcita a partir de cal e portlandite e kalicinite a partir de oxi-hidróxidos de K e KCO_3).
	Cristalização de cloretos secundários (halita, silvite).
	Formação de material amorfo secundário.
	Formação inicial de material fundido.
700-900°C	Combustão do resíduo carbonoso
	Cristalização de silicatos secundários (quartzo, cristobalita, tridimite, kalsilite, leucita, plagioclases).
	Cristalização de oxi-hidróxidos secundários (cal, periclase). Cristalização terciária de oxi-hidróxidos (portlandite com origem na cal).
	Cristalização de sulfatos secundários (anidrite e arcanite).
	Cristalização de fosfatos secundários (apatite e whitlockite).
	Cristalização de carbonatos secundários (calcita, butschilite, fairchildite, KCO_3). Formação de carbonatos terciários (calcita a partir de cal e portlandite e kalicinite a partir de oxi-hidróxidos de K e KCO_3).
	Cristalização e fusão de cloretos secundários (halita, silvite).
	Formação de material amorfo secundário.
	Formação de material fundido e vitrificação.
900-1100°C	Cristalização de silicatos secundários (quartzo, cristobalita, tridimite, kalsilite, leucita, plagioclases).
	Cristalização de oxi-hidróxidos secundários (cal, periclase). Cristalização terciária de oxi-hidróxidos (portlandite com origem na cal).
	Cristalização de sulfatos secundários (anidrite e arcanite).
	Cristalização de fosfatos secundários (apatite). Transformação de whitlockite em apatite.
	Cristalização de carbonatos terciários (calcita a partir de cal e portlandite e kalicinite a partir de oxi-hidróxidos de K e KCO_3).
	Decomposição de carbonatos secundários (calcita, butschilite, KCO_3).
	Fusão de cloretos (halita e silvite).
	Formação de material secundário amorfo.
	Formação de material fundido e vitrificação.
1100-1300°C	Cristalização de silicatos secundários (quartzo, cristobalita, tridimite e leucita). Fusão de feldspatos. Dissolução de kalsilite, cal e periclases durante a fusão.
	Cristalização de portlandite terciária (a partir de cal).
	Decomposição de sulfatos secundários (anidrite e arcanite)
	Cristalização de apatite secundária.
	Cristalização de calcita terciária a partir de cal e portlandite.
	Formação de material amorfo secundário.
	Formação de material fundido e vitrificação.
1300-1500°C	Cristalização de silicatos secundários (quartzo, cristobalita, tridimite). Dissolução de leucita, cal e apatite durante a fusão.
	Formação de material amorfo secundário.
	Formação de fundido e vitrificação.

12.3 Correlações da frequência FTIR dos grupos funcionais inorgânicos

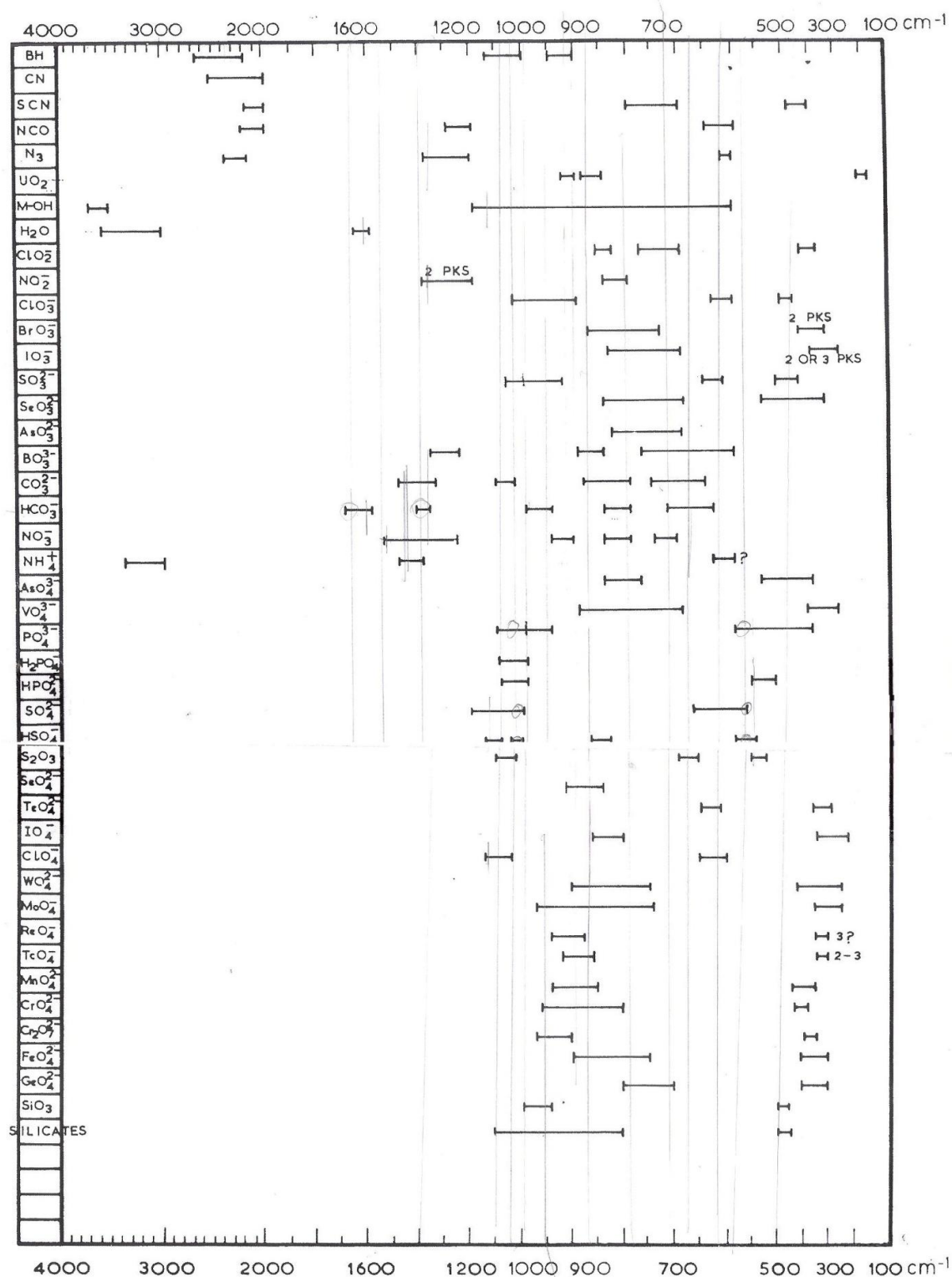


Figure 6. Inorganic group frequency correlations

Figura 69 – Correlações da frequência FTIR dos grupos funcionais inorgânicos (Gadsden, 1975).